

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

Do 2011

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES : PHYSIQUE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

M. Jean-Paul FAVRE

pour obtenir

le grade de Docteur Es Sciences

Sujet de la Thèse : Etude des composés 2-mercaptobenzothiazole-
zinc et de leur évolution au cours du
vieillissement des vulcanisats de caoutchouc

Soutenue le 28 / 2 / 68

devant la Commission d'Examen

MM.	P. CADIOT	Président
	P. SIGWALT	} Examineurs
	Ch. PINAZZI	
	J. LE BRAS	



**N° 280. — Étude des composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc
et de leur évolution au cours du vieillissement des vulcanisats de caoutchouc.**

I. — Les composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc (*),

par Jean-Paul FAVRE.

(École d'Enseignement Technique de l'Institut Français du Caoutchouc, 42, rue Scheffer, Paris, 16^e.)

(Manuscrit reçu le 2.12.66.)

En raison de l'importance qu'ont pour la vulcanisation et le vieillissement du caoutchouc les composés organo-métalliques présents dans les mélanges, on a étudié en détail le cas de la vulcanisation accélérée au 2-mercaptobenzothiazole (MBT) : il y a formation au cours de cette réaction de composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc (MBT — Zn) dont la structure était jusqu'à présent mal connue. On montre que ces composés répondent à des formules dans lesquelles les rapports MBT/Zn sont égaux à 2 ou à 5/3. La structure des composés de rapport 5/3 peut prêter à discussion, mais la formule qui est proposée semble satisfaisante.

Introduction.

La vulcanisation du caoutchouc et le comportement des vulcanisats au cours du vieillissement ont fait l'objet d'études dont les premières remontent à plus d'un siècle.

Or, bien que des progrès rapides et considérables aient été réalisés sur le plan technologique, il y a relativement peu de temps que les connaissances sur la structure des vulcanisats et les réactions mises en jeu sont sorties du domaine des hypothèses. En particulier, on a pu préciser le rôle des « ponts » intermoléculaires et, plus généralement, des modifications structurales du polymère sur les propriétés des vulcanisats, entre autres sur leur comportement au cours du vieillissement (1, 2, 3).

Toutefois, la structure du réseau ne détermine pas seule les propriétés des vulcanisats et l'on doit considérer également l'action des composés présents dans les mélanges à côté du caoutchouc; on sait en effet depuis longtemps (4, 5, 6) que l'utilisation de divers accélérateurs ou activateurs, ou la variation du taux de ces composés dans les mélanges, conduisent à des cinétiques différentes de la combinaison du soufre et de la formation des ponts et, par conséquent, à des changements de propriétés physiques. Mais on ignore encore à peu près totalement la nature des réactions mises en jeu et celle des composés formés.

De même, le bon comportement, dans des conditions de vieillissement données, de certains types de vulcanisats (7, 8, 9) a depuis longtemps attiré l'attention sur le rôle des composés non-caoutchouc présents dans ces mélanges.

Parmi les combinaisons accélérateur-activateur utilisées pour la vulcanisation des mélanges de caoutchouc et de soufre, le système 2-mercaptobenzothiazole-oxyde de zinc-acide stéarique est l'un des plus courants. Le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) est, en effet, un accélérateur de type rapide et il est reconnu qu'il confère aux mélanges vulcanisés une bonne résistance à la chaleur.

Il semble bien établi maintenant que l'efficacité de son action repose sur sa possibilité de former avec l'oxyde de zinc et l'acide stéarique des composés complexes intermédiaires. Depuis une dizaine d'années déjà, bon nombre de chercheurs, étudiant la vulcanisation accélérée au MBT, en sont venus à l'hypothèse qu'un complexe formé à partir de l'accélérateur, du zinc et de l'acide gras jouait un rôle essentiel (10, 11, 12, 13). D'autres, opérant dans des conditions semblables à celles qui existent au

cours de la vulcanisation, sont arrivés aux mêmes conclusions en travaillant hors du caoutchouc, ou en utilisant des substances modèles (14, 15, 16, 17). Dernièrement, enfin, CAMPBELL et WISE (18) et CORAN (19) ont réussi à isoler un composé ternaire MBT-oxyde de zinc-acide stéarique, préparé à partir des constituants simples. Bien plus, grâce à une série d'analyses, ils ont mis en évidence l'existence de plusieurs sortes de composés de caractère transitoire : stéarate de zinc, composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc, di et polysulfures de 2-benzothiazyle, groupements 2-benzothiazole-thiyle fixés sur des fractions de polyisoprène de faible masse moléculaire etc. et ils ont déterminé les quantités de tous ces produits en fonction du temps de vulcanisation.

De son côté, dans un récent article, MILLIGAN (20) a montré que les complexes ternaires constitués à partir de composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc et d'amines ou de carboxylates de zinc divers peuvent catalyser la transformation du soufre octaédrique en soufre radicalaire actif.

On doit maintenant considérer avec ces auteurs que l'accélérateur et l'activateur se combinent dès le mélange, puis lors de la montée en température du mélange pour donner naissance à des composés binaires, puis ternaires. Ces composés réagissent à leur tour sur le soufre qu'ils rendent actif. C'est ce soufre qui, en se fixant sur l'hydrocarbure, entraîne la formation des ponts de soufre.

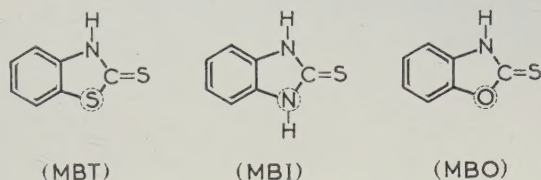
Toutefois, CAMPBELL, WISE et CORAN n'ont pas précisé la nature des composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc ni si ces composés, dont on retrouve une certaine quantité dans les vulcanisats, avaient une action dans l'évolution ultérieure de ceux-ci.

Or, il semble précisément que ces corps puissent intervenir en retardant d'une manière ou d'une autre l'action de l'oxygène lors du vieillissement. C'est ainsi que l'étude des courbes de relaxation de ces vulcanisats (21) et celle de l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps (essais classiques de vieillissement) (9, 22, 23) font supposer l'existence de « résidus de vulcanisation » qui modifient le cours de l'autoxydation du polymère. Une hypothèse a été émise par BROOKS (24) pour expliquer cette action; d'après lui, en effet, les composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc présents dans les vulcanisats concourent à la désactivation des hydroperoxydes formés sur les chaînes de polymère : des « sulfonates » prendraient naissance qui se décomposeraient ultérieurement. Or, on sait que de tels composés se forment facilement à partir du MBT lui-même (25, 26). Cependant, BROOKS n'a pas isolé les composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc et n'a pas examiné leur transformation dans les vulcanisats soumis au vieillissement.

Si le mécanisme qu'il propose trouvait sa confirmation

(*) Ce mémoire constitue la première partie d'une thèse de doctorat ès-sciences physiques qui doit être présentée devant la Faculté des Sciences de Paris.

dans les études en cours à l'Institut Français du Caoutchouc, une lumière nouvelle serait jetée sur les réactions chimiques qui sont à la base du phénomène de « désactivation » mis en évidence par LE BRAS (27) pour les vulcanisats contenant du 2-mercaptobenzimidazole (MBI) et du 2-mercaptobenzoxazole (MBO). Une analogie d'action entre le MBT et les MBI et MBO a été soulignée par les chercheurs de la NRPA dans leurs études sur le mécanisme de l'inhibition (28). Il est à remarquer en effet que ces deux composés ne diffèrent du MBT que par la nature de l'hétéroatome intracyclique situé en position 1.



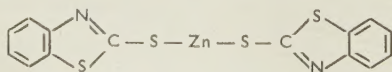
Or, bien que le MBI et le MBO soient d'une efficacité très médiocre comme accélérateurs, ils confèrent aux vulcanisats une excellente tenue lors du vieillissement. Ces différences de comportement avec le MBT doivent être attribuées au remplacement du soufre par l'azote ou l'oxygène, ce remplacement entraînant des modifications de la structure électronique et donc de la réactivité de ces composés.

En résumé, c'est par l'intermédiaire de composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc (MBT—Zn), formés dès le mélangeage des constituants, que la vulcanisation s'opère efficacement et que l'action de l'oxygène sur le vulcanisat est retardée. Aussi, avons-nous tout d'abord entrepris de caractériser ces composés en précisant leurs conditions de formation et de stabilité; comme nous allons le voir, deux types de composés MBT—Zn ont été mis en évidence, se différenciant par le nombre de groupements MBT par atome de zinc : pour les uns, ce rapport est égal à 2, pour les autres à 5/3.

Dans une seconde partie, qui fera l'objet d'une publication ultérieure, nous avons essayé d'identifier ces deux types de composés au sein même des vulcanisats en cours de vieillissement.

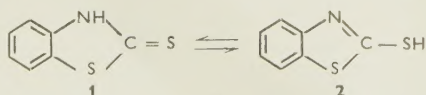
I. — Composés MBT—Zn dans lesquels MBT/Zn = 2 (MBTZn [1]).

Il existe divers produits commerciaux auxquels on attribue généralement la formule du 2,2'-dithiobisbenzothiazole-zinc.



Nous avons donc commencé par essayer de préparer ce composé — que nous noterons MBTZn [1] — qui correspond normalement au remplacement, dans le MBT, de l'hydrogène par un atome métallique.

Bien qu'il soit en effet démontré par l'étude des spectres UV (29) et IR (30, 31) que le MBT libre se présente, en solution ou à l'état solide, sous la forme thiocétone (forme 1),

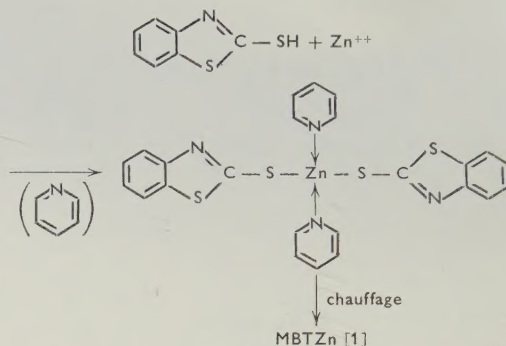


son comportement est celui d'un acide faible (forme 2).

A. Préparation.

Deux méthodes permettent d'accéder au 2,2'-dithiobisbenzothiazole-zinc :

1. la première consiste à préparer le dérivé bipyridiné du sel de zinc du MBT suivant le mode opératoire décrit par SPACU et MACAROVICI (32) et repris récemment par MILLIGAN (33). On chasse ensuite la pyridine par chauffage.



2. la seconde fait appel à la réaction de double décomposition en solution aqueuse entre le MBT et un zel de zinc. Le précipité qui se forme contient cependant une certaine quantité de MBT n'ayant pas réagi (de 10 à 20 %) et doit être purifié, soit par l'intermédiaire de la formation du dérivé bipyridiné, soit par passage sur une colonne échangeuse d'ions.

Qu'il soit obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes, le MBT Zn [1] a une composition très proche de la composition théorique, comme le montre le tableau I.

TABEAU I

Composition élémentaire de MBTZn (1) obtenu par
— décomposition du dérivé bipyridiné (A)
— double décomposition suivie de purification (B).

	C %	H %	N %	S %	Zn %
MBTZn [1] théorique					
2-2'-dithiobisbenzothiazole-zinc	42,31	2,01	7,05	32,23	16,37
A	42,40	1,95	7,10	31,98	16,33
B	42,50	1,88	7,00	31,98	16,40

B. Caractéristiques physiques et structure.

Si le mode de préparation n'entraîne pas de modification des spectres ultraviolet et infrarouge, il n'en est pas de même pour la solubilité et le point de décomposition, comme nous le verrons plus loin.

1° Spectre ultraviolet.

Koch (34) a mis en évidence que le MBT et son « sel de zinc », dans l'alcool absolu, présentaient un maximum d'absorption à 325-327 mμ. Cependant, étant donné l'insolubilité du MBTZn [1] dans l'alcool absolu et les complications qu'entraîne, comme on le verra plus tard, l'utilisation de ce solvant, ce fait n'a pu être vérifié. Dans le benzène, par contre, le maximum d'absorption se place à 310-312 mμ pour le MBTZn [1] et à 329 mμ pour le MBT (fig. 1); c'est également le cas avec la pyridine. En utilisant cette dernière comme solvant, les deux pics peuvent être séparés et l'on peut alors doser le MBT et le MBTZn [1]

par simple mesure de la densité optique du mélange aux deux longueurs d'onde.

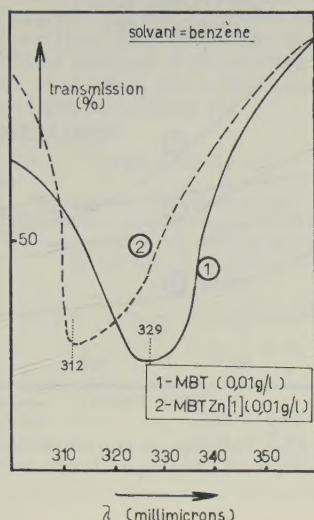


Fig. 1. — Spectre UV du MBT ($c = 0,01$ g/l) et du MBTZn (1) ($c = 0,01$ g/l) dans le benzène.

2° Spectre infrarouge.

Le spectre du MBT a été étudié par LARIVE, CHAM-BONNET et METZGER (31) et un certain nombre de bandes ont pu être attribuées par ces auteurs à des vibrations de la molécule. Ce spectre est donné, à titre de comparaison, dans la figure 2, au-dessous de celui que nous avons obtenu pour MBTZn [1].

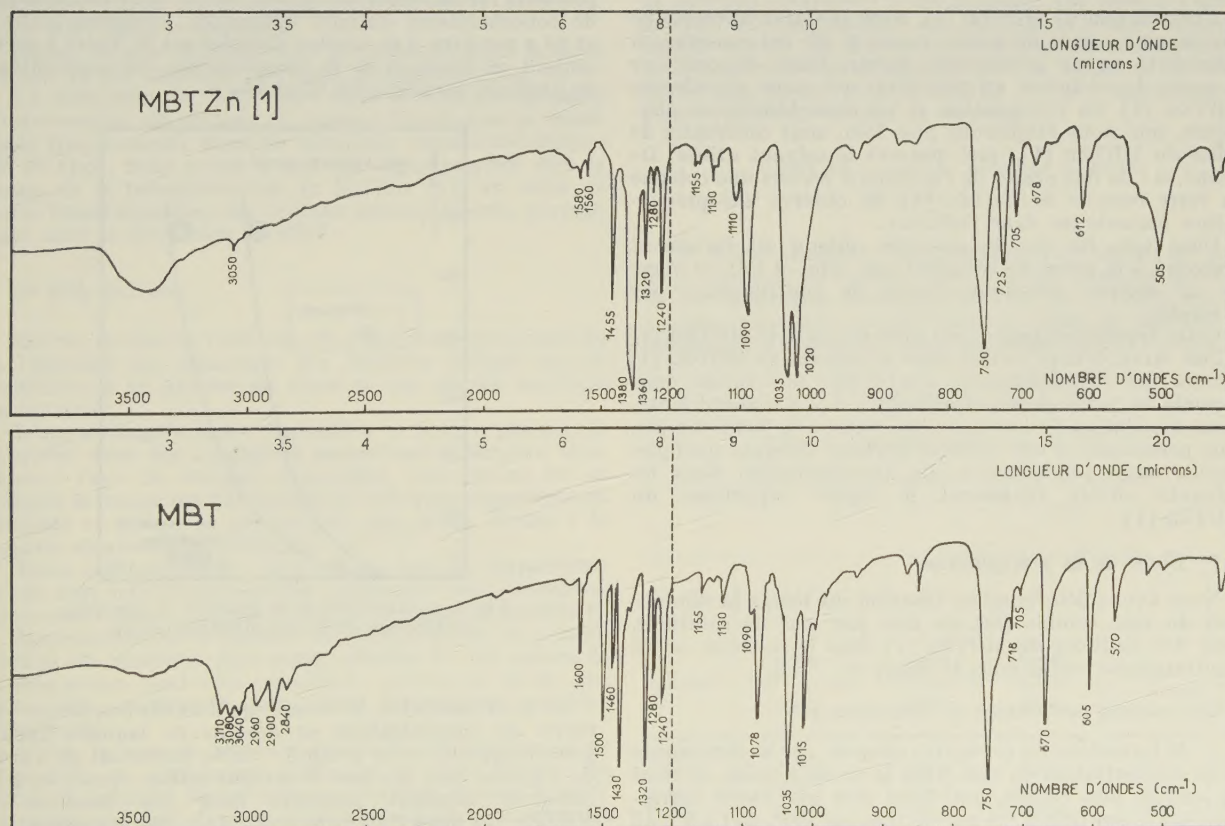


Fig. 2. — Spectres IR du MBTZn (1) et du MBT (pastillages KBr).

Le spectre du MBTZn [1] se caractérise par la disparition des bandes du groupement NH et des liaisons N...H associées, présentes dans le MBT à l'état solide ou en solution. La plus grande partie du spectre est d'ailleurs dominée comme pour le MBT, par les bandes du noyau aromatique. La comparaison des deux composés est faite de façon plus détaillée dans la partie expérimentale.

3° Point de transformation et solubilité.

Suivant la méthode de préparation, on observe des phénomènes différents lorsqu'on mesure le point de décomposition de divers MBTZn [1] :

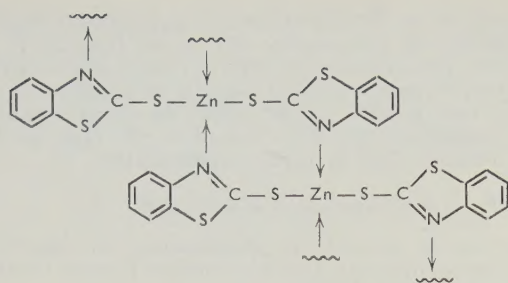
1. Les produits obtenus par double décomposition et purifiés sur colonne manifestent des changements de structure à 160 et à 250 °C. La fusion n'a lieu que vers 320 °C.

2. Les composés provenant de la dépyridination du dérivé bipyridiné ne présentent qu'un seul point remarquable, situé entre 220 et 250 °C, avant la fusion franche qui a lieu à la même température que pour les premiers.

Ces différences sont accompagnées de fortes variations de la solubilité : la dissolution dans de nombreux solvants est instantanée pour les produits obtenus par double décomposition; elle n'est qu'extrêmement lente pour ceux qui proviennent du dérivé bipyridiné.

4° Structure du MBTZn [1].

Ces irrégularités dans les températures de transformation et les solubilités nous ont fait admettre la possibilité pour les molécules de MBTZn [1] de s'associer les unes aux autres. Dans cette hypothèse, les atomes d'azote d'une molécule (ou ceux du soufre intracyclique) pourraient fournir leur doublet libre à l'atome de zinc d'une autre molécule suivant la disposition.



L'augmentation du nombre des molécules associées permettrait d'expliquer l'élévation du point de transformation (de 160 à 250 °C) et la diminution de la solubilité. Dans ces conditions, le premier point de transformation, à 160 °C, du MBTZn [1] préparé par double décomposition et purifié sur colonne correspondrait à la formation des liaisons intermoléculaires supplémentaires à partir du composé non associé à l'origine.

Par contre, la lente solubilisation, dans un solvant, du MBTZn [1] préparé par dépyridination pourrait être due à la rupture de ces liaisons. En effet, si l'on chasse le solvant une fois la solution obtenue, le MBTZn [1] récupéré est de nouveau spontanément soluble dans tous les solvants.

Cette explication des faits observés est, d'ailleurs, en accord avec des hypothèses antérieures (35, 36, 37) proposant des formes associées de ce type.

Quel que soit le degré d'association, le rapport du MBT au zinc reste toujours égal à 2 dans le MBTZn [1] et ce polymorphisme ne se confond pas avec les transformations de ce composé en solution.

C. Transformations du MBTZn [1] en solution.

Une solution de MBTZn [1], dans le tétrahydrofurane par exemple, ou le dioxanne, même si elle est conservée à l'obscurité ou en atmosphère inerte, laisse déposer sur la paroi du récipient un précipité, que nous appellerons MBTZn [2]. Sa composition et ses caractéristiques physiques, que nous étudierons plus loin, sont différentes de celles du MBTZn [1], quel que soit le solvant utilisé. De même, si l'on fait passer de l'acétone à travers une colonne en verre remplie de MBTZn [1], on observe une précipitation instantanée dans l'effluent.

Dans tous les cas, le précipité obtenu est fortement accroché à la paroi du récipient que celui-ci soit en verre ou en matière plastique (godet de centrifugeuse par exemple).

Cette transformation a lieu quel que soit le MBTZn [1] utilisé. Ainsi, lorsqu'on met dans un solvant du MBTZn [1] obtenu par dépyridination, c'est-à-dire une forme dans laquelle les molécules sont associées, il y a d'abord lentement dissolution du composé, qui passe à la forme simple, puis persistance d'une solution parfaite pendant quelques temps, enfin précipitation. La transformation dans les solvants affecte également le dérivé bipyridiné du MBTZn [1].

1° Étude de la précipitation.

Nous avons déterminé en fonction du temps la diminution du zinc soluble (mg de zinc par cm³ de solution), pour des solutions de MBTZn [1] dans le benzène, et les résultats sont portés dans la figure 3.

Ces courbes permettent de constater que :

— la formation du précipité, mesurée par la diminution de la concentration en zinc dans la phase liquide, devient de plus en plus rapide, puis tend vers une limite correspondant à peu près à 0,6 mg de zinc par cm³, soit 3,5-4 g/l de MBTZn [1] (Zn = 16,37 %);

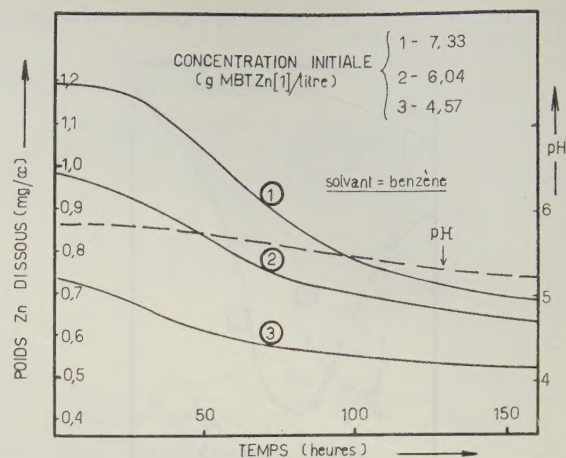


Fig. 3. — Variation de la quantité de zinc en solution et du pH en fonction du temps (solvant = benzène).

— la précipitation est d'autant plus rapide que la concentration initiale de la solution est plus grande, la limite atteinte après un temps assez long étant la même, quelle que soit la concentration;

— le pH de la solution (enregistré en continu avec une pile électrode de verre-électrode au calomel-KCl) tend à diminuer à mesure que le précipité se forme; l'allure de la courbe représentative de la diminution du pH est la même que celle de la courbe de précipitation.

Nous avons également suivi par pesée les quantités de précipité formé, après un certain temps, pour des solutions de concentrations initiales différentes, comprises entre 3 et 10 g par litre. Les courbes données sur la figure 4 représentent en fonction de la concentration les pourcentages de précipité formés après 95 et 184 h.

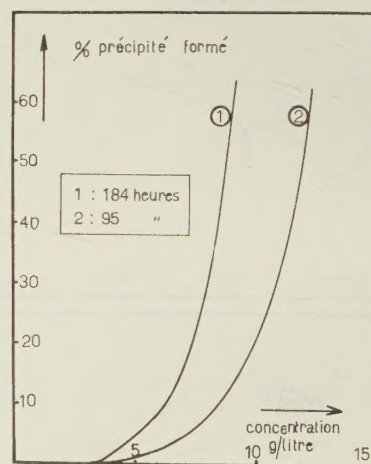


Fig. 4. — Variation de la quantité de précipité en fonction de la concentration initiale.

On peut constater, là encore, qu'il existe une limite inférieure de concentration en dessous de laquelle aucune transformation ne se produit : cette limite est de l'ordre de 4 g/litre quel que soit le solvant utilisé. Ainsi, on a pu conserver pendant plusieurs mois des solutions de MBTZn [1] dans différents solvants à des concentrations de 3-4 g/l sans qu'il apparaisse de précipité notable.

2° Mise en évidence du MBT libre.

Parallèlement à la formation du précipité et à la diminution de la concentration en zinc dans la phase liquide, on constate l'apparition dans celle-ci de 2-mercaptobenzothiazole libre. Ainsi, après 10 h en solution dans le chloroforme, le filtrat évaporé à sec a la composition donnée dans la première ligne du tableau II.

TABLEAU II

Composition du filtrat amené
à sec d'une solution chloroformique de MBTZn [1]
comparée aux compositions du MBT et du MBTZn [1].
C. initiale = 40 g/l
t = 20 h.

	C %	H %	S %	Zn %
Filtrat évaporé à sec	47,06	2,65	32,86	9,90
MBT	50,29	2,99	38,30	0
MBTZn [1]	42,31	2,01	32,23	16,37

Si l'on compare ces valeurs avec la composition du MBT et celle du MBTZn [1] données dans la seconde et la troisième ligne du tableau, on voit que le taux du zinc a diminué fortement, alors que le carbone, l'hydrogène et le soufre sont en augmentation : on a donc affaire à un mélange de MBT et de MBTZn [1].

La formation de MBT libre est confirmée par la spectrographie : le spectre IR du filtrat amené à sec présente les bandes à 1 500, 1 430 et 670 cm^{-1} caractéristiques du MBT et l'intensité relative de ces bandes augmente à mesure que la précipitation s'effectue. De même, le spectre UV montre un déplacement du maximum vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{M}} = 312 \text{ m}\mu$ pour MBTZn [1] et 329 $\text{m}\mu$ pour MBT dans le benzène).

Enfin, on peut attribuer à la présence du MBT la diminution du pH constatée lors de la précipitation (fig. 3).

La formation du MBT libre dans la solution nécessite l'intervention de protons et, comme l'hydrolyse se manifeste fréquemment dans les composés organo-métalliques de ce type, nous avons pensé que l'eau pouvait être la cause de la transformation du MBTZn [1]; au cours de cette transformation, des protons seraient libérés, permettant ainsi la formation de MBT.

3° Rôle de l'eau.

En vue de vérifier l'influence de l'eau, nous avons cherché à éliminer au maximum des solvants utilisés ou, au contraire, à en ajouter un excès ce qui devrait accélérer la réaction.

L'appareillage à notre disposition ne nous a pas permis d'opérer dans des conditions permettant d'éliminer totalement l'eau du solvant. Cependant, nous avons pu en réduire la teneur par l'utilisation de solvants soigneusement distillés et séchés et prélèvement des prises d'essai à la pipette en atmosphère d'azote.

Dans ces conditions, on constate que les transformations sont relativement lentes même pour des concentrations assez fortes, comme le montre la figure 5 (courbe 1).

Inversement, si le solvant est saturé d'eau, la précipitation est beaucoup plus rapide (courbe 3). Là encore, la précipitation tend vers une limite qui est la même que pour une expérience faite sans précautions spéciales (courbe 2).

Enfin, la mise en évidence directe du rôle de l'eau a pu être faite en remplaçant l'eau par de l'eau lourde. En effet, en saturant les solvants par de l'eau lourde, le MBT libre qui apparaît dans la solution, présente le spectre IR caractéristique du MBT deutéré, déjà décrit dans la littérature (31).

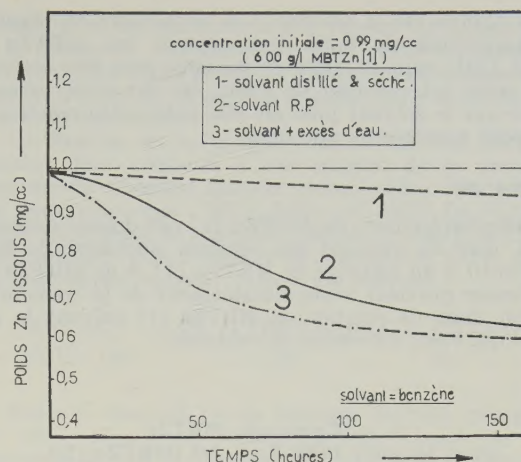
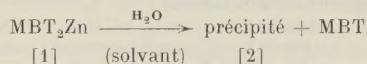


Fig. 5. — Influence de l'eau sur la transformation du MBTZn [1].

L'étude des filtrats au cours du temps, pour une même concentration initiale, permet d'observer en outre une augmentation relative de l'intensité des bandes du MBT deutéré (2 260, 1 040, 973 et 648 cm^{-1}).

4° Bilan de la transformation du MBTZn [1].

La transformation de MBTZn [1] dans les solvants sous l'action de l'eau, conduisant à un précipité MBTZn [2] et au MBT libre, n'est cependant pas totale. Nous avons déjà signalé plus haut que la solution amenée à sec avait une composition intermédiaire entre celle du MBT et celle du MBTZn [1]. Dans aucun cas, nous n'avons pu obtenir de réaction complète : il est probable que celle-ci s'arrête lorsque la concentration du MBTZn [1] dans la phase liquide atteint la limite de 4 g par litre. Moyennant cette réserve, on peut affirmer qu'à la valeur de sa dissolution dans les solvants, le MBTZn [1] est transformé sous l'action de l'eau suivant la réaction :



Or, si l'on considère les quantités mises en jeu au cours de la réaction, on constate que le poids total des produits en fin de réaction (précipité MBTZn [2] + filtrat amenés à poids constant) est supérieur au poids de MBTZn [1] introduit. Quelques résultats sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

Bilan de la transformation de MBTZn [1]

(après 300 h en solution; 50 cm^3 de solvant)

$$\Delta \% = \frac{(2 + 3) - 1}{1} \times 10^2.$$

	1	2	3	4	5
solvant	poids MBTZn [1] (mg)	poids MBTZn [2] (mg)	poids filtrat (mg)	somme 2 + 3 (mg)	$\Delta \%$
CHCl_3 ..	501,7	351,8	238,5	590,3	17,7
C_6H_6 ...	224,5	128,2	132,2	251,4	12,0
C_6H_6	224,5	128,5	122,0	250,5	11,6

Les chiffres de la colonne 5 de ce tableau représentent l'augmentation de poids par rapport au MBTZn [1] initial. Cette augmentation de poids ne peut être attribuée à la seule intervention de l'eau. On est donc amené à penser que le solvant joue un rôle dans cette réaction, ce que nous montrerons plus loin.

Remarque.

Lorsqu'on prépare du MBTZn [1] par double décomposition, mais en utilisant une solution alcoolique de MBT, on aboutit à un mélange de MBTZn [1] et de MBTZn [2]. Ce dernier provient vraisemblablement de la transformation en cours de réaction de MBTZn [1] suivant le processus qui vient d'être mis en évidence.

II. — Composés MBTZn dans lesquels MBT/Zn = 5/3 (MBTZn [2]).

Les précipités MBTZn [2] provenant de la transformation de MBTZn [1] sous l'action de l'eau dans les solvants, ont été étudiés et cela nous a permis de calculer quel était le rapport du MBT au zinc dans ces composés et de proposer une structure tenant compte de tous les faits.

A. Détermination du rapport MBT/Zn.

La présence de solvant dans les précipités MBTZn [2] est facile à mettre en évidence dans le cas des produits obtenus dans le chloroforme : le test de Beilstein relatif à la recherche des halogènes est positif et un dosage quantitatif du chlore (minéralisation par la méthode de Schöniger et dosage par méthode Charpentier-Volhard) a donné jusqu'à 6 % de chlore contenu dans ces MBTZn [2].

On peut donc penser que le solvant intervient d'une manière ou d'une autre dans la constitution de ces composés et que, suivant sa nature, il fausse systématiquement la recherche de tel ou tel élément, ce qui expliquerait la dispersion des résultats de l'analyse élémentaire.

Les valeurs obtenues pour une quarantaine d'expériences se situent en effet entre :

36 et 39 % pour le carbone,
27 et 29,8 % pour le soufre,
17,2 et 19,9 % pour le zinc.

Cependant, ces valeurs se situent toujours pour les unes en deçà et pour les autres au delà de celles relatives au MBTZn [1] : carbone, soufre et, dans une moindre mesure, azote, sont plus faibles que dans celui-ci (C = 42,3 %, S = 32,3 %) alors que le zinc est plus fort (Zn = 16,4 %).

Ces chiffres ne permettant pas d'écrire une formule pour MBTZn [2], nous avons pensé doser directement les groupements MBT. Le MBTZn [2] étant insoluble dans les solvants usuels, nous avons mis au point une méthode de dosage dans la pyridine, dans laquelle il se dissout lentement. Les résultats du dosage direct des groupements MBT, pour des MBTZn [2] obtenus dans différents solvants, ont été rassemblés dans le tableau IV; les teneurs en zinc ont également été portées sur ce tableau.

En faisant la somme du MBT % et du Zn % trouvés, on constate (colonne 5) que les chiffres sont inférieurs à 100 ce qui indique la présence d'un autre constituant dans le précipité et confirme l'existence du solvant. Mais si l'on rapporte à 100 les chiffres trouvés, les valeurs obtenues (colonne 6), correspondant au rapport MBT/Zn dans les différents composés, sont relativement constantes et répondent à celles de composés qui auraient les formules $\text{MBT}_3\text{Zn}_2^+$ ou $\text{MBT}_3\text{Zn}_3^+$. En effet, nous avons pour ceux-ci :

$\text{MBT}_3\text{Zn}_2^+$ MBT = 79,23 % Zn = 20,77 %
 $\text{MBT}_3\text{Zn}_3^+$ MBT = 80,72 % Zn = 19,28 %

TABLEAU IV

Composition de divers MBTZn [2] en groupement — MBT (dosage direct) et en zinc.

1	2	3	4	5	6	
exp	solvant	MBT %	Zn %	MBT % + Zn %	MBT % rapportés	Zn % à 100
1	benzène	72,36	18,40	90,76	79,7	20,3
2	—	73,33	19,90	93,23	78,6	19,4
3	—	69,79	19,70	89,50	77,9	22,1
4	chloroforme	69,17	18,05	87,22	79,3	20,7
5	—	69,45	18,20	87,65	79,3	20,7
6	THF	71,60	18,10	89,70	80,0	20,0

L'erreur sur les dosages ne peut permettre de préciser si l'on a affaire à l'une ou l'autre de ces deux formules. On remarque de plus que l'équilibre des charges n'est pas respecté.

B. Mise en évidence du solvant lié.

Les chiffres de la colonne 5 du tableau IV permettent de calculer la quantité de solvant présente dans le précipité MBTZn [2] : cette quantité varie entre 7 et 13 %. Dans quelques cas, on a même pu retrouver, en comparant ce chiffre avec les résultats de l'analyse élémentaire du MBTZn [2], la composition du solvant utilisé. Il en est ainsi pour l'expérience n° 6 dans le tétrahydrofurane dont les résultats sont donnés dans le tableau V ci-dessous.

TABLEAU V

Composition élémentaire du précipité (colonne 1), du MBTZn (colonne 4) et du solvant (colonne 5) pour un MBTZn [2] préparé dans le tétrahydrofurane.

MBTZn = MBT % + Zn %
= 71,60 + 18,10 = 89,70 % du précipité,
Solvant = 100 — 89,70 = 10,3 % du précipité.

	1	2	3	4	5
C % ..	41,58	36,10	≈ 5,50	40,30	53,50
H % ..	2,77	1,72	≈ 1,05	1,93	10,20
N % ..	5,90	6,0	0	6,69	0
S % ..	27,04	27,53	0	30,70	0
Zn % ..	18,10			20,10	0

MBT % = 71,60

L'analyse élémentaire du précipité donne les valeurs de la colonne 1 et le dosage direct des groupements MBT donne 71,60 % de ceux-ci (cf. tableau IV) dans le précipité. On peut donc à partir de ce chiffre calculer les pourcentages de C, H, N et S présents sous forme de MBT-Zn dans ce précipité : ces pourcentages sont donnés dans la colonne 2. Comparés aux résultats de l'analyse élémentaire (colonne 1), ils laissent un excédent (colonne 3) qui ne peut correspondre qu'au solvant; ainsi, par exemple, les 41,58 % de carbone trouvés dans le précipité appartiennent pour 36,10 au MBT — Zn et 5,50 au solvant.

Appliquant le même procédé de calcul aux autres éléments, on vérifie que le solvant ne contient ni azote, ni soufre.

Pour remonter à la composition de MBT — Zn seul ou à celle du solvant seul, il faut rapporter à 100 les chiffres des colonnes 2 et 3 sachant que le MBT — Zn constitue 89,70 % du précipité et que le solvant en constitue 10,30 %. On obtient ainsi les chiffres portés dans les colonnes 4 et 5. Pour le MBT — Zn, ces valeurs sont bien celles d'un composé de formule $\text{MBT}_3\text{Zn}_3^+$ (C = 39,06 %, H = 2,01 %, S = 29,82 %, Zn = 20,23 %) ou $\text{MBT}_5\text{Zn}_3^+$ (C = 40,85 %, H = 1,96 %, S = 31,12 %, Zn = 19,16 %), ce qui confirme ce qui a été dit plus haut. Quant à la composition du solvant (colonne 5) elle correspond à peu près à celle du tétrahydrofuranne (C = 66,6 %, H = 11,1 %).

Des calculs analogues ont été faits pour des MBTZn [2] obtenus dans le benzène ou le chloroforme et les résultats sont également satisfaisants.

Une autre preuve de l'existence de solvant dans MBTZn [2] est fournie par l'étude des spectres IR : on retrouve en effet les bandes les plus intenses du solvant mêlées à celles du MBT — Zn proprement dit bien que leur intensité soit néanmoins très faible. Ainsi, le spectre IR du MBTZn [2] obtenu dans le tétrahydrofuranne présente des faibles bandes à 3,35 — 3,55 — 9,4 et 11,10 microns. Ces bandes ne peuvent être attribuées au MBT — Zn; par contre, elles figurent avec de fortes intensités dans le spectre du THF.

En remarquant que la quantité de solvant dans MBTZn [2] est pratiquement constante et comprise entre 7 et 13 %, on est conduit à penser qu'il est lié de quelque manière à la structure du composé MBT — Zn.

Il faut noter, en effet, qu'on n'a pas pu éliminer ce solvant par séchage poussé (plusieurs heures à 150 °C) ni par reextraction avec un autre solvant. Puisque la formation de MBTZn [2] ne dépend pas du solvant utilisé, l'existence de liaisons de type chimique semble exclue.

C. Action de la pyridine sur MBTZn [2].

Nous avons étudié ce qui se produisait lors de la lente dissolution du MBTZn [2] dans la pyridine et si une complexation analogue à celle du MBTZn [1] avait lieu.

Lors de la réprécipitation par l'eau du dérivé pyridiné, on a constaté, dans tous les cas, la formation de deux phases solides :

— une phase jaune, prenant en masse, de consistance élastique, s'accrochant à la paroi (A),

— une phase blanche constituée d'un précipité très fin (B) ou, dans certains cas, de grands cristaux blancs.

La séparation quantitative de ces deux phases n'est guère possible puisqu'elles précipitent en même temps. Cependant, on peut prélever quelques fractions de pureté convenable pour l'analyse.

Les résultats de l'analyse de ces deux phases sont donnés dans le tableau VI ainsi que les compositions théoriques de $\text{MBT}_2\text{ZnPy}_2$ et d'un composé qui aurait la formule $\text{MBT}_3\text{Zn}_2\text{Py}_2^+$.

TABEAU VI

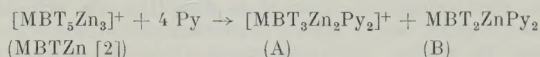
Composition élémentaire des produits résultant de l'action de la pyridine sur MBTZn [2].

	C %	H %	S %	Zn %	PF °C
Phase A	46,50	3,41	23,22	16,30	285
Phase B	50,07	4,0	23,36	11,56	150
$\text{MBT}_3\text{Zn}_3\text{Py}_2^+$	46,24	2,86	23,86	16,25	
$\text{MBT}_2\text{ZnPy}_2$	51,85	3,24	23,04	11,71	152

La comparaison de ces valeurs montre que les deux phases A et B sont polluées respectivement l'une par

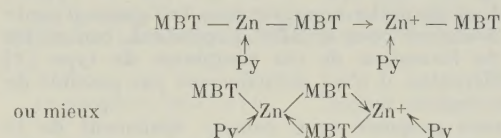
l'autre d'où un relèvement des valeurs de A par rapport à la théorie et vice-versa. On peut noter cependant qu'il n'existe plus d'incrément de composition comme dans le cas du MBTZn [2] et qu'il ne semble plus y avoir de solvant dans ces structures.

La fixation de la pyridine sur le zinc du MBTZn [2] semble donc conduire à une scission de ce dernier par rupture de certaines liaisons moins solides avec formation de deux composés : $\text{MBT}_2\text{ZnPy}_2$ et $\text{MBT}_3\text{Zn}_2\text{Py}_2^+$. Dans cette hypothèse, la structure initiale du MBTZn [2] pourrait être $\text{MBT}_5\text{Zn}_3^+$, dont la décomposition par la pyridine se déroulerait suivant le schéma suivant :



Dans le composé (A) la présence de trois groupements — MBT volumineux autour des deux atomes de zinc ne permettrait pas la fixation de plus d'une molécule de pyridine sur chaque zinc.

Par analogie avec la structure du 2,2'-dipyridyl-dithiomercaptobenzothiazole-zinc (B), on peut écrire celle de (A) sous la forme :



La décomposition de MBTZn [2] en ses deux dérivés pyridinés entraîne de plus la disparition du solvant lié.

D. Structure du MBTZn [2].

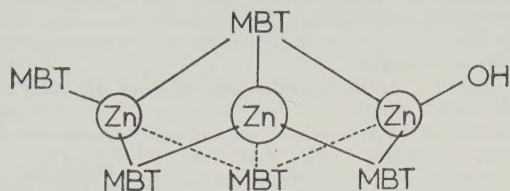
Les résultats des analyses et de la pyridination amènent à penser qu'on a affaire dans le cas du MBTZn [2] à un composé complexe.

Ceci est confirmé par la valeur élevée de son point de fusion (310-350 °C) et l'insolubilité dans la totalité des solvants usuels sauf la pyridine et d'autres donneurs puissants comme l'ammoniaque, dans lesquels il se décompose en se complexant.

Nous avons par ailleurs démontré que l'eau intervenait dans la formation de MBTZn [2]. Les formules proposées — $\text{MBT}_3\text{Zn}_3^+$ et $\text{MBT}_5\text{Zn}_3^+$ — n'étant pas équilibrées, il est nécessaire de faire appel à un atome ou groupement négatif supplémentaire. Comme il est exclu que le solvant puisse assurer ce rôle, on peut donc penser que l'équilibre est réalisé par un ion oxyhydryle provenant de l'eau, le proton libéré servant à former le MBT libre qui accompagne la précipitation. La littérature signale ainsi un grand nombre d'exemples d'hydrolyse de composés organo-métalliques où les groupements OH interviennent (38, 39). Cependant, nous n'avons pas pu mettre en évidence l'existence d'un tel groupement dans les spectres IR de MBTZn [2]. Ceci peut s'expliquer d'une part à cause du peu d'importance de cet OH à côté du squelette MBT-Zn d'autre part parce que la nature exacte de la liaison entre MBTZn et cet OH nous est inconnue. Hormis les bandes du solvant, on ne constate d'ailleurs aucune différence entre 3 000 et 650 cm^{-1} qui permette de distinguer MBTZn [1] de MBTZn [2].

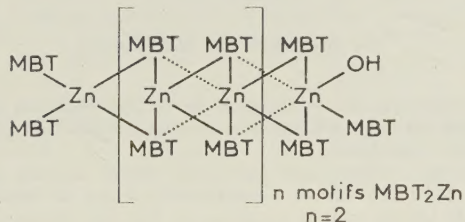
Si l'on rassemble toutes ces données, on est amené à faire l'hypothèse d'un composé de formule $\text{MBT}_5\text{Zn}_3\text{OH}$, qui se décompose dans la pyridine en donnant $\text{MBT}_2\text{ZnPy}_2$ et $\text{MBT}_3\text{Zn}_2\text{Py}_2\text{OH}$. Puisqu'une petite quantité de solvant, quelle que soit sa nature, est retenue lors de la précipitation du composé, il est permis de penser que celui-ci a une structure tridimensionnelle et que cette structure est susceptible de retenir, lors de sa constitution, des

molécules du solvant. On aurait alors à faire à un clathrate :



Une telle structure est en effet compatible avec la constitution électronique du zinc et la direction des orbitales. Quant au groupement MBT-, il contient un atome d'azote et deux de soufre, tous trois susceptibles de fournir des électrons pour des liaisons supplémentaires. D'après les conclusions de LEUSSING et TISCHER (39) on pourrait penser que ce sont les atomes de soufre qui interviennent; or, des travaux en cours dans les laboratoires de l'IFC montrent que dans le cas des composés zinc 2-mercaptobenzimidazole (MBI) et zinc 2-mercaptobenzoxazole (MBO), il y a également formation de complexes du type [2]; or, dans ces composés, l'atome de soufre intracyclique est remplacé respectivement par un azote et par un oxygène en position 1, alors qu'il y a permanence de l'atome d'azote en position 3 comme pour le MBT. Cependant, comme les conditions de formation de ces complexes de type [2] semblent différentes, il n'est actuellement pas possible de tirer des conclusions nettes.

La structure proposée rend compte également de la possibilité d'existence de complexes de masse moléculaire plus élevée : il est possible en effet que un ou plusieurs motifs MBT_2Zn supplémentaires puissent s'insérer dans la molécule pour donner des composés du type.



La formation de tels composés n'a pas été expressément constatée. Cependant, certains de nos résultats pourraient s'interpréter en supposant que de tels composés existent, mais qu'ils perdent rapidement leurs motifs MBT_2Zn lors d'une hydrolyse plus poussée.

Il faut noter d'ailleurs que des hypothèses avaient déjà été avancées pour expliquer l'existence de composés MBT-Zn insolubles, telles celles de SPACU et KURAS (41) ou de HARMAN (42) reprises récemment par MILLIGAN (33), qui font également intervenir un OH dans les formules qu'ils proposent. De plus, d'après HARMAN, il semble qu'on puisse revenir au MBTZn [1] à partir du MBTZn [2] par combinaison au-dessus de 100 °C de celui-ci avec du MBT. Il y aurait alors élimination d'une molécule d'eau. Cette hypothèse n'a cependant pas été vérifiée.

Conclusion.

Deux types de composés MBT — Zn ont été mis en évidence et leurs conditions de formation et de stabilité ont pu être éclaircies; en particulier, la forme MBTZn [1] est instable en solution et se transforme partiellement en MBTZn [2] sous l'action de l'eau. Leurs différences de composition et de propriétés physiques expliquent sans doute les divergences signalées dans la littérature entre les divers produits fabriqués dans l'industrie (42).

Des faits analogues à ceux qui viennent d'être décrits ont été remarqués pour d'autres composés que ceux étudiés ici. C'est ainsi que les complexes ternaires du type MBT-oxyde de zinc-acide stéarique subissent également une transformation en solution. Le terme de cette transformation est encore un composé du type MBTZn [2]. Il en est de même pour le 2,2'-dithiobisbenzimidazole-zinc et le 2,2'-dithiobisbenzoxazole-zinc (43).

Il faut remarquer que ces phénomènes sont d'une grande importance pour les problèmes qui nous préoccupent, car pour étudier ultérieurement la nature des composés MBT — Zn présents dans un vulcanisat, nous sommes dans l'obligation de les extraire par un solvant et de tenir compte des transformations supplémentaires que peut provoquer ce dernier.

A ce point de vue, plusieurs des résultats qui viennent d'être présentés sont essentiels : ainsi, il est possible de doser MBT et MBTZn [1], sans avoir à les séparer, par spectrophotométrie UV dans la pyridine; d'autre part, le MBTZn [2] se dissout dans la pyridine en se complexant et peut donc être dosé dans ce solvant.

Enfin, il est possible de séparer les deux composés MBT-Zn l'un de l'autre, puisque le MBTZn [1] est stable dans tous les solvants en dessous d'une certaine concentration. Il suffit donc de se placer dans des conditions de dilution appropriées pour l'extraire et le conserver en toute sécurité.

Ces faits expérimentaux sont à la base des méthodes d'analyse que nous avons mises au point pour la suite de notre travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Séchage des composés solides.

Tous les produits ont été séchés dans des dessiccateurs du type « pistolet » pendant plusieurs heures sur P_2O_5 sous vide. Les composés du type MBTZn [1] sont séchés à la température d'ébullition de l'acétone, ceux du type MBTZn [2] à celle du xylène ou du chlorobenzène.

Préparation de MBTZn [1] par pyridination.

Les quantités stœchiométriques de MBT (recristallisé dans le mélange eau-acétone; $\text{PF} = 180^\circ\text{C}$) et de nitrate de zinc (à 6 H_2O) sont mises en solution respectivement dans le mélange alcool-pyridine pour le premier et dans le mélange eau-pyridine pour le second. La solution de nitrate de zinc est ajoutée à celle de MBT, puis on ajoute un grand excès d'eau, sous agitation, jusqu'à fin de précipitation. Le précipité est filtré et recristallisé dans la quantité minimale de pyridine jusqu'à point de fusion constant ($\text{PF} = 152^\circ\text{C}$); on le sèche en pistolet à la température d'ébullition de l'acétone. On a : C = 51,96 %; H = 3,58 %; S = 22,6 %; Zn = 11,81 %; résidu = 14,54 % (théorie : C = 51,80 %; H = 3,2 %; S = 23,00 %; Zn = 11,76 %; résidu = 14,60 %). Il n'est pas possible d'appliquer la méthode de Kjeldhal pour le dosage de l'azote dans les composés pyridinés.

On chasse la pyridine par chauffage prolongé à 130 °C sur P_2O_5 (dans une étuve à vide). La perte de poids théorique est de 28,4 %, mais il est préférable de suivre en infrarouge la diminution des bandes de la pyridine jusqu'à leur disparition complète ce qui nécessite une centaine d'heures à 130 °C.

La composition du MBTZn obtenu est : C = 42,38 %; H = 1,95 %; N = 7,20 %; S = 31,98 %; Zn = 16,33 %; (théorie C = 42,31 %; H = 2,01 %; N = 7,05 %; S = 32,23 %; Zn = 16,37 %).

La même méthode est utilisée pour purifier le MBTZn [1] ou décomposer le MBTZn [2]. Il suffit alors de dissoudre le composé dans une quantité minimale de pyridine, et de reprécipiter par l'eau, sous agitation.

Préparation de MBTZn [1] par double décomposition.

Au MBT recristallisé et dissous dans une quantité calculée d'une lessive de soude, on ajoute une solution aqueuse d'un sel de zinc (nitrate, acétate ou sulfate) en proportion stœchiométrique. Le précipité blanc qui se forme est filtré et séché; ce précipité

est constitué de MBTZn [1] et de MBT libre, n'ayant pas réagi, à raison de 10 à 20 %; ce MBT est repérable par ses bandes intenses dans l'infrarouge.

Il ne peut être éliminé par recristallisation du MBTZn [1] dans un solvant, car la dissolution de MBTZn [1] entraîne rapidement des phénomènes d'hydrolyse.

Deux méthodes permettent cependant d'effectuer la purification :

a) Élimination du MBT par l'intermédiaire du dérivé bipyridiné; lors de la reprécipitation par l'eau de ce dernier, le MBT reste en solution et passe avec le filtrat.

b) Passage du mélange de MBTZn (1) et de MBT, dissous dans un solvant organique, sur une colonne de résine échangeuse d'anions. L'Amberlite CG-45 (BDH) a été utilisée avec succès à cet effet (*). Nous avons remarqué, en effet, que partant d'une solution suffisamment diluée (de concentration inférieure à 5 g/l, dans le benzène par exemple), et avec une vitesse de percolation faible, le MBT est retenu sur la résine et on récupère, dans l'effluent, du MBTZn (1) très pur. L'effluent est alors rapidement évaporé sous vide, à température ambiante.

La purification sur colonne d'Amberlite nous a, seule, permis d'obtenir des MBTZn (1) très purs, absorbant rigoureusement à 312 m μ .

Détermination de la composition.

1° Dosage de soufre.

Les déterminations de taux de soufre ont été faites par la méthode de ZIMMERMAN.

2° Dosage de zinc.

Les composés MBT-Zn étant insolubles dans l'eau, on doit opérer le dosage dans un solvant organique capable de les dissoudre; les résultats ainsi obtenus sont supérieurs à ceux fournis après minéralisation des composés par l'acide chlorhydrique concentré.

a) *Composés solubles dans un solvant organique*: entre 10 et 20 mg du composé sont mis en solution dans le solvant (chloroforme, benzène, DMSO). On ajuste le pH à 4,5 par le tampon acide acétique-acétate de sodium (50 : 50) et on ajoute de l'alcool distillé pour n'obtenir qu'une seule phase. On dose alors par EDTA, 2 H₂O, environ 0,01 N en présence de dithizone. Chaque fois qu'il y a démixtion, on ajoute de l'alcool. La précision est de 0,1 %.

b) *Composés insolubles*. Le plus simple est de faire le dosage dans la pyridine en milieu alcalin. Le pH doit être ici ajusté à 10 par un tampon ammoniacal concentré-chlorure d'ammonium (54 g de chlorure + 350 cm³ ammoniacale portés à 1 l avec eau distillée). Pour 20 à 40 mg de composé à doser on a environ 50 cm³ de solution; on ajoute du chromate de potassium (à 3 %) et 1 goutte de noir Eriochrome T. On additionne d'eau ou d'alcool pour obtenir une solution limpide. Avant la fin du dosage, on ajoute une goutte d'acide phosphorique à 85 % pour améliorer l'observation du virage. Il faut s'arrêter dès la première teinte grise persistante. La précision est de 0,5 % environ.

3° Dosage du zinc par la méthode des résidus.

Dans les tableaux de composition, on a volontairement omis de signaler les valeurs du résidu; d'une manière générale, elles sont en effet beaucoup plus fortes que le chiffre théorique calculé en supposant que tout le zinc est transformé en oxyde lors de la combustion pour la détermination des taux de carbone et hydrogène. On a par exemple :

	Résidu %	
	Théorie	Exp.
MBTZn (1)	20,4	24 à 25
MBTZn (2)	23,7	24 à 25

(*) Par suite de l'arrêt de fabrication de cette résine, nous avons tenté d'utiliser l'Amberlite CG-4B donnée comme ayant des propriétés semblables. Mais nous n'avons pu obtenir de séparation de MBTZn [1] et MBT.

Cet excès de résidu semble provenir d'une minéralisation incomplète des échantillons avec formation de sulfure de zinc. Cette remarque a déjà été faite pour d'autres composés organométalliques (44) contenant du soufre. Nous n'avons donc considéré les pourcentages de résidu que comme de simples indications.

4° Dosage des groupements — MBT par AgNO₃.

La méthode est une modification de celle utilisée pour le dosage des mercaptans liquides dans les mélanges d'hydrocarbures. On peut l'utiliser pour le MBT dans l'alcool ou pour le MBTZn [1] dans un mélange alcool-benzène (50 : 50); la pyridine est nécessaire pour dissoudre MBTZn [2] en le complexant.

C'est un dosage par oxydo-réduction avec une pile constituée d'une électrode au calomel, d'un pont d'agar-agar et d'une électrode à fil d'argent. Cette dernière est plongée dans la solution de pyridine additionnée d'un même volume d'alcool à 6 g/l d'acétate de sodium. Le dosage est effectué avec 50 à 100 mg de composé MBTZn et du nitrate d'argent 0,1 N. La stabilisation de l'aiguille de l'appareil, après chaque addition de nitrate est assez longue, surtout au voisinage du point d'inflexion. Cependant, on a une bonne précision (0,1 %). Il est commode de coupler un enregistreur à l'appareil; on n'ajoute alors le nitrate que lorsque la courbe est parallèle à l'axe des temps.

Spectre ultraviolet de MBTZn [1] et MBTZn [2].

Les spectres UV ont été enregistrés sur un appareil Beckman DK 2-A et les mesures quantitatives sur un appareil Jobin Yvon.

1° Spectre de MBTZn [1].

Les composés MBTZn [1] très purs présentent un maximum d'absorption à 312 m μ dans le benzène ($\epsilon = 33\,000$). Mais une faible quantité de MBT déplace le maximum vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_M = 329$ m μ pour MBT dans le benzène avec $\epsilon = 29\,000$). Il n'est pas possible de distinguer les deux pics d'un mélange de MBTZn [1] et de MBT; dans tous les cas, on ne trouve qu'un seul large maximum situé entre 315 et 325 m μ suivant la proportion des constituants comme le montre la figure 6 A ci-après.

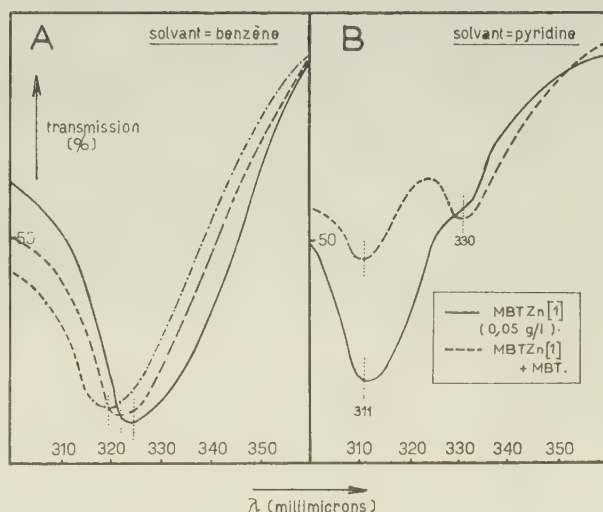


Fig. 6.

A = Spectre UV d'un mélange de MBT et de MBTZn [1] en différentes proportions dans le benzène.

B = Spectre UV de MBTZn [1] dans la pyridine, seul ou en mélange avec du MBT.

Par contre, l'utilisation de la pyridine comme solvant permet une bonne séparation des deux pics : on distingue alors le MBT ($\lambda_M = 330$ m μ) et le MBTZn [1] ($\lambda_M = 310$ m μ) (fig. 6 B). Dans ce cas, il faut noter que MBTZn [1] est sous forme de dérivé bipyridiné. Une méthode spectrophotométrique de dosage de mélanges de MBT et de MBTZn [1] a été mise au point en se basant sur ce résultat.

2° Spectre de MBTZn [2].

Le MBTZn [2] est insoluble dans tous les solvants mis à part le diméthylsulfoxyde dans lequel il est légèrement soluble (mais le solvant est impropre dans la région considérée) et la pyridine qui le décompose. Dans la pyridine, le maximum d'absorption est situé comme précédemment à 310 m μ et le dosage peut toutefois être effectué en utilisant ce solvant.

Comparaison des spectres IR de MBTZn [1] et MBT.

Les spectres IR ont été enregistrés sur des appareils Perkin-Elmer ou Beckman IR 8. Les pastillages KBr sont faits avec des concentrations de 0,5 à 1 % dans le cas de ce dernier. Dans le tableau VII, on fait figurer un certain nombre de bandes qui semblent en rapport avec les modifications de structure lorsqu'on passe du MBT au MBTZn [1]. Pour MBT les attributions de bandes sont données d'après LARIVÉ, CHAMBONNET et METZGER (31).

Les remarques suivantes peuvent être faites :

1. Les bandes de valence C—H du noyau benzénique sont à 3 050 cm⁻¹ pour le MBTZn [1], alors qu'on les trouve vers 2 900 cm⁻¹ pour le MBT, signe d'une forte perturbation du noyau aromatique de ce composé. Dans le MBT, ce sont au contraire les NH associés qui absorbent à 3 100 cm⁻¹.

2. Le spectre du MBTZn [1] présente une très forte bande à 1 360-1 380 cm⁻¹ qui peut être due en partie à la vibration de l'ensemble —N—C=S; dans le MBT, la vibration de ce groupement (bande amide 2) est couplée avec une déformation NH et la bande se place à 1 500 cm⁻¹; par deutération, ce couplage disparaît et l'absorption se situe à 1 382 cm⁻¹ (31) qui est bien la fréquence que l'on trouve pour MBTZn [1]. Le cycle benzénique (MBT = 1 430 cm⁻¹) vient sans doute renforcer cette première bande.

3. La bande à 1 560 cm⁻¹, qu'on trouve dans toute la série des benzothiazoles doit correspondre à la vibration $\begin{matrix} >C=N- \\ \text{liaison simple} >C-N- \end{matrix}$.

On trouve à 1 020 cm⁻¹ une autre bande intense caractéristique du cycle benzothiazole (MBT = 1 015 cm⁻¹). D'une manière générale, les bandes caractéristiques de la structure benzothiazole ont une intensité relative environ double de celle des bandes correspondantes du MBT. Il en est ainsi pour les bandes à 1 458, 1 240, 1 090 et 1 020 cm⁻¹.

4. La bande caractéristique de la liaison C=S, située à 1 078 cm⁻¹ dans le MBT a disparu de même que la bande de déformation NH associée à 670 cm⁻¹. La bande de déformation gauche à 718 cm⁻¹ du MBT est remplacée par une bande d'intensité moyenne à 725 cm⁻¹.

Mesure des points de décomposition.

Les points de décomposition ont été mesurés au bloc Kofler. Bien que les mesures soient entachées d'erreurs au-dessus de 200 °C, ces déterminations faites sur plus d'une trentaine d'échantillons pour MBTZn [1] se sont révélées significatives.

On a d'une manière générale :

— MBTZn [1] non associé : premier point de décomposition à 160 °C avec foisonnement et changement de coloration du jaune au blanc. Un second point de décomposition s'observe vers 250 °C; la coloration redevient jaune et on constate une forte diminution de volume. Il n'y a plus alors de modification jusque vers 320 °C, température à laquelle la fusion se produit.

— MBTZn [1] associé ne présente qu'un seul point de décomposition situé entre 220 et 250 °C; il y a également changement de coloration du blanc au jaune et diminution de volume. La fusion se produit à 320 °C.

— MBTZn [2] fond dans tous les cas entre 310 et 350 °C et il y a formation d'un liquide noir, épais.

Solubilité de MBTZn [1].

La solubilité de MBTZn [1] n'est pas possible à déterminer quantitativement par suite de l'hydrolyse du composé en solution, hydrolyse qui est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée.

Le MBTZn [1] non associé, obtenu par la méthode de double décomposition avant ou après purification sur colonne d'Amberlite est parfaitement soluble instantanément, dans de nombreux solvants tels : benzène, chloroforme, tétrahydrofuranne et cyclohexanone. Il est peu soluble dans l'acétone et insoluble dans l'alcool ou dans l'eau.

Par contre, le MBTZn [1] obtenu par dépyridination est insoluble spontanément dans tous ces solvants. Cependant, au bout d'un temps variable, allant de quelques heures à deux ou trois jours la dissolution est totale. Le temps nécessaire à cette dissolution est non seulement fonction de la concentration, mais également de la nature du solvant : on obtient une solution parfaite après 2 h avec le chloroforme (concentration = 5 g/l), mais une journée est nécessaire avec le benzène. L'addition de quelques gouttes de diméthylsulfoxyde ou de diméthylformamide accélère très fortement

TABLEAU VII

Comparaison de quelques bandes du spectre IR du MBTZn [1] avec les bandes caractéristiques du spectre du MBT.

MBTZn [1]		MBT		Attribution pour le MBT
ν cm ⁻¹	Intensité	ν cm ⁻¹	Intensité	
3 050	faible	3 100	faible	NH associée
		2 900	faible	CH aromatique
1 580	faible	1 600	moyenne	cycle benzénique
1 560	faible			
		1 500	forte	— N—C=S couplée avec déformation NH (bande « amide 2 »)
1 458	forte	1 458	faible	cycle benzothiazolique
		1 430	très forte	cycle benzénique
1 380 à 1 360	très forte			
1 242-1 243	forte	1 242-1 243	moyenne	cycle benzothiazolique
1 090	forte	1 090	faible	
		1 078	forte	C=S (« amide »)
1 020	très forte			
		1 015	forte	cycle benzothiazolique
725	moyenne			
		718	faible	déformation gauche NH
		670	forte	déformation NH associée

la vitesse de dissolution. D'une manière générale, celle-ci est beaucoup plus grande dans les solvants polaires, ce qui vient renforcer l'hypothèse d'une association.

Il faut noter que le dérivé bipyridiné est lui-même parfaitement soluble dans tous ces solvants.

*Étude de la transformation de MBTZn [1]
dans les solvants sous l'action de l'eau.*

Pour suivre la formation du précipité en fonction du temps, la méthode suivante a été utilisée : on introduit dans le récipient (erlenmeyer ou ballon, suivant le cas) une quantité déterminée de MBTZn [1], puis un volume de solvant tel que la dissolution puisse avoir lieu rapidement; le solvant peut également être distillé directement dans le récipient. Puis à des temps donnés, on prélève une partie aliquote de la solution (1 cm³ pour 250 cm³ de volume total de solvant) et on dose le zinc. Le prélèvement peut se faire par simple pipetage, mais on a également utilisé un dispositif permettant de conserver la solution en atmosphère inerte.

On peut également peser les précipités formés au bout d'un temps donné.

Les solvants sont purifiés suivant les méthodes habituelles.

*Préparation de MBT deutéré et mise en évidence
de sa formation à partir de MBTZn [1].*

La méthode de CHAMBONNET, LARIVÉ et METZGER (31) a été utilisée; le SO₃ obtenu par distillation d'oléum à 65 % est mélangé à de l'eau lourde (à 99,98 % de pureté) dans un tube scellé. L'acide sulfurique lourd ainsi formé sert à précipiter le MBT (recristallisé au préalable; PF = 180 °C) de son sel de sodium. La deutération n'est cependant pas totale.

On peut également obtenir un MBT partiellement deutéré par échange isotopique en saturant d'eau lourde un solvant du MBT. Dans ces conditions, cependant, il semble que les hydrogènes du noyau aromatique fassent également l'objet d'un échange : on note, en effet, une forte bande à 790-800 cm⁻¹. C'est ce MBT deutéré que nous avons recueilli dans les filtrats lors de la transformation de MBTZn [1] en MBTZn [2] et MBT sous l'action de l'eau lourde. On ne remarque pas cette bande dans le spectre IR du MBTZn [2] ce qui permet de conclure que les atomes d'hydrogène du noyau aromatique ne sont pas remplacés par le deutérium. On peut voir là encore une preuve de la grande perturbation de la molécule du MBT (puisque les hydrogènes benzéniques peuvent être échangés) comparée à celle du MBTZn [2]; ceci peut renforcer les observations déjà faites sur l'emplacement anormal des bandes de valence C—H du MBT.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) C. G. MOORE et M. PORTER, *Conf. Intern. Caout.*, 4^e session, S.E.T.C., Paris, 1963.
- (2) C. R. PARKS et O. LORENZ, *Ind. Eng. Chem.*, 1963, **2**, 279.
- (3) E. M. BEVILACQUA, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 5071.

- (4) C. W. BEDFORD et L. B. SEBRELL, *Ind. Eng. Chem.*, 1922⁹ **14**, 25.
- (5) B. C. BARTON et E. J. HART, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 2444.
- (6) H. E. ADAMS et B. L. JOHNSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1962, **45**, 1539.
- (7) J. R. DUNN et J. SCANLAN, *Trans. Inst. Rub. Ind.*, 1958, **34**, 228.
- (8) B. A. DOGADKIN, M. S. FELDSTEIN et E. N. BELYAeva, *Rub. Chem. Tech.*, 1965, **38**, 204.
- (9) Z. T. OSSEFORT, *Rub. Chem. Tech.*, 1960, **33**, 490.
- (10) W. SCHEELE et G. PETRY, *Kautschuk und Gummi*, 1964, **17**, 68 WT et 1965, **18**, 572 WT.
- (11) I. AUERBACH, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1526.
- (12) B. A. DOGADKIN et I. BENISKA, *Rub. Chem. Tech.*, 1958, **31**, 329.
- (13) P. K. CHATTERJEE et A. K. SIRCAR, *Indian J. Tech.*, 1964, **2**, 186.
- (14) F. MOCKER et I. OLD, *Kautschuk und Gummi*, 1962, **15**, 143 WT.
- (15) H. KREBS, *Rub. Chem. Tech.*, 1957, **30**, 962.
- (16) G. A. BLOCKH, *Rub. Chem. Tech.*, 1960, **33**, 1010.
- (17) J. TSURUGI et N. FUKUDA, *Rub. Chem. Tech.*, 1960, **33**, 211.
- (18) R. H. CAMBBELL et R. W. WISE, *Rub. Chem. Tech.*, 1964, **37**, 635.
- (19) A. Y. CORAN, *Rub. Chem. Tech.*, 1964, **37**, 679.
- (20) B. MILLIGAN, *Rub. Chem. Tech.*, 1966, **39**, 1115.
- (21) L. BATEMAN, *The Chemistry and Physics of Rubberlike Substances*, Mc Graw, Londres 1963, p. 681 et suiv.
- (22) F. F. KOSHELEV et Coll., *Sov. Rub. Tech.*, 1960, **19**, 24.
- (23) M. MONTU, *Thèse*, Paris, 1951.
- (24) L. BROOKS, *Rub. Chem. Tech.*, 1963, **36**, 887.
- (25) C. E. KENDALL, *Rub. Chem. Tech.*, 1951, **24**, 857.
- (26) J. METZGER et H. PLANCK, *Bull. Soc. chim.*, 1956, p. 1701.
- (27) J. LE BRAS, *C.R. Acad. Sci.*, 1963, **217**, 297; *Rev. Gén. Caout.*, 1944, **21**, 3.
- (28) L. BATEMAN, *op. cit.*, p. 697.
- (29) R. A. MORTON et A. L. STUBBS, *Journ. Chem. Soc.*, 1939, p. 1321.
- (30) J. MANN, *Trans. Inst. Rub. Ind.*, 1951, **27**, 232.
- (31) H. LARIVÉ, A. J. CHAMBONNET et J. METZGER, *Bull. Soc. chim.*, 1963, **8-9**, 1675.
- (32) G. SPACU et C. MACAROVICI, *Bull. Sect. Sci. Acad. Roum.*, 1938-1939, **21**, 173.
- (33) B. MILLIGAN, *J. chem. Soc.*, 1966, A, 34.
- (34) H. P. KOCH, *J. chem. Soc.*, 1949, p. 401.
- (35) K. A. JENSEN, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1944, **252**, 227.
- (36) H. KREBS, E. F. WEBER et H. FASSBENDER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1954, **276**, 128.
- (37) M. PORTER cité par L. BATEMAN, *op. cit.* p. 532.
- (38) D. L. LEUSSING, *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 4208.
- (39) D. L. LEUSSING et T. N. TISCHER, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 65.
- (40) G. SPACU et M. KURAS, *J. prakt. Chem.*, 1936, **144**, 106.
- (41) M. W. HARMAN, U. S. Patent, 2.754.303, 1956.
- (42) S. CHAKRAVARTI et A. K. SIRCAR, *Trans. Inst. Rub. Ind.*, 1965, **41**, 221.
- (43) Travaux en cours.
- (44) R. LÉVY, *Microanalyse organique élémentaire qualitative et quantitative*, Masson, Paris, 1961, p. 47.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*.
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2^e trimestre 1967.
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

N° 38. — Étude des composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc et de leur évolution au cours du vieillissement des vulcanisats de caoutchouc.

II. — Évolution au cours de la vulcanisation et du vieillissement,

par Jean-Paul FAVRE (*).

(École d'Enseignement Technique de l'Institut Français du Caoutchouc, 42, rue Scheffer, Paris, 16^e.)

(Manuscrit reçu le 9.6.67.)

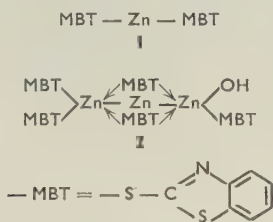
On a étudié la vulcanisation de mélanges de caoutchouc et des ingrédients suivants : 2-mercaptobenzothiazole, acide stéarique, oxyde de zinc et soufre, ainsi que le vieillissement des vulcanisats obtenus.

Les composés riches en zinc mis en évidence dans les premières minutes de la vulcanisation — déjà étudiés par d'autres auteurs — laissent la place, au fur et à mesure de la formation des ponts intermoléculaires, à des formes plus simples parmi lesquelles on trouve deux composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc (MBT — Zn), qui ont été caractérisés dans une publication précédente. Après 20 mn à 143 °C, le vulcanisat contient 3/4 de MBT — Zn soluble dans le benzène (MBT Zn 1) et 1/4 de MBT — Zn soluble dans la pyridine (MBT Zn 2).

Au cours du vieillissement à la chaleur, ces deux formes disparaissent, mais avec des vitesses différentes. La transformation de ces composés en sulfonates pourrait expliquer cette disparition.

Introduction.

La première partie de notre travail (1) a permis de mettre en évidence l'existence de deux sortes de composés 2-mercaptobenzothiazole-zinc (MBT — Zn) et de préciser quelles sont leurs conditions respectives de stabilité : on a pu distinguer les composés contenant 2 groupements 2-benzothiazole-thiyle pour 1 zinc 1, de ceux contenant 5 de ces groupements pour 3 atomes de zinc 2.



Ces derniers, provenant de l'hydrolyse du MBT — Zn de type 1 au sein des solvants, peuvent avoir une composition variable, car, suivant notre hypothèse, la disposition des différents atomes et groupements forme une structure tridimensionnelle capable de retenir des molécules du solvant. Ce solvant, présent en quantités variables, vient affecter les résultats de l'analyse élémentaire.

Dans la seconde partie du travail, qui est présentée ici, nous avons cherché à vérifier si ces deux sortes de composés existent effectivement dans les vulcanisats de caoutchouc naturel et à déterminer quel est leur rôle dans la résistance de ces vulcanisats à l'action de l'oxygène lors du vieillissement. Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment (1), les travaux récents n'ont pas fourni de précisions sur ces deux points :

— CAMPBELL et WISE (2) et CORAN (3) ont mis en évidence dans les mélanges en cours de vulcanisation l'existence de composés MBT Zn et leur aptitude à constituer avec l'acide stéarique des composés complexes; mais leur attention s'est surtout portée sur la nature de ces derniers et non pas sur celle des composés MBT — Zn présents antérieurement et postérieurement. Cela s'explique, nous l'avons vu, par l'extrême importance du rôle attribué à ces complexes ternaires.

(*) Ce travail constitue la seconde partie d'une thèse de doctorat ès sciences physiques qui doit être présentée devant la Faculté des Sciences de Paris.

— D'autre part, le seul travail concernant le rôle protecteur des composés MBT — Zn (supposés existant dans les vulcanisats...) est celui de BROOKS (4) : celui-ci a pu montrer que des composés oxygénés prenaient naissance lors de l'action d'hydroperoxydes de faible masse moléculaire sur des MBT — Zn de type 2 en dehors du caoutchouc. La formation de ces sulfonates expliquerait, d'après cet auteur, le rôle inhibiteur des composés MBT — Zn et leur contribution à la protection des vulcanisats contre l'action de l'oxygène. Cependant, n'ayant pu réussir à caractériser clairement la structure des MBT — Zn et donc à en faire une détermination quantitative au sein des vulcanisats, BROOKS n'a pas vérifié si ces réactions avaient effectivement lieu dans le caoutchouc.

Nous avons donc appliqué les connaissances et les méthodes décrites dans la première partie de notre travail à l'étude des vulcanisats et de leurs extraits en vue de résoudre ces problèmes.

Nos déterminations ont porté sur le vulcanisat « à l'optimum », c'est-à-dire au moment où le mélange en cours de vulcanisation a atteint son maximum de résistance à la rupture. On sait en effet que, lors du chauffage, les mélanges de caoutchouc et des divers ingrédients subissent une lente transformation et que leurs propriétés mécaniques évoluent de manière continue. Une de ces propriétés, la résistance à la traction, augmente en fonction du nombre de ponts intermoléculaires de soufre formés, jusqu'à un maximum, obtenu dans le cas du système étudié après un chauffage de 20 mn à 143 °C.

Pendant cet intervalle de temps, et en particulier pendant les premières minutes, les réactions entre les divers ingrédients sont d'une extrême importance et c'est la raison pour laquelle nous avons cherché à obtenir des renseignements sur l'existence des composés MBT — Zn à ce stade. Nous avons ensuite établi un bilan des composés du zinc présents dans le vulcanisat final et suivi leur évolution en fonction du vieillissement.

I. — Schéma d'analyse d'un vulcanisat.

L'ensemble des méthodes utilisées est présenté sur le tableau I. Elles sont décrites dans la partie expérimentale.

Dans le système que nous avons étudié (caoutchouc, acide stéarique, oxyde de zinc, 2-mercaptobenzothiazole et soufre), le zinc est en large excès par rapport aux quantités de 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et d'acide stéarique (St H) susceptibles de réagir avec lui. Cet excès de zinc constitue une différence qui nous semble fondamentale

TABLEAU I
Méthodes d'analyse.

Préparation des mélanges et vulcanisation	Méthode	Composé dosé
Vulcanisat de caoutchouc	spectre IR (ATR)	St H et Zn St ₂
Extraction 1 benzène	spectre UV	MBT Zn 1 + MBT
Extraction 2 benzène	complexométrie (EDTA)	MBT Zn 1 + Zn St ₂
Extraction 3 pyridine	spectre UV	MBT Zn 2
	complexométrie (EDTA)	MBT Zn 2

StH = acide stéarique; ZnSt₂ = stéarate de zinc; MBT = 2-mercaptobenzothiazole.

avec les systèmes étudiés par CAMPBELL et WISE (2); ces derniers introduisent en effet la totalité du zinc sous forme de stéarate (Zn St₂) et il se produit alors une compétition entre MBT et l'acide stéarique pour se combiner avec le zinc.

La détermination quantitative des divers produits présents dans le mélange en cours de vulcanisation ou dans le vulcanisat, nécessite une extraction par les solvants. Les différents dosages sont ensuite pratiqués directement sur les extraits.

II. — Résultats.

1. — Étude des mélanges en cours de vulcanisation (*).

Nous avons suivi la vulcanisation des mélanges à l'aide de l'Optimètre IFC, appareil qui permet de connaître à tout moment l'avancement de la réaction par mesure de la force de cisaillement appliquée à un échantillon de caoutchouc (5). Cette force de cisaillement est proportionnelle à la quantité de ponts formés entre les chaînes et son enregistrement donne la courbe 1 de la figure 1. On retire l'échantillon à

l'instant désiré, puis on effectue les extractions et analyses : à partir des résultats des différents dosages, effectués sur l'extrait benzénique 1, on a calculé le nombre de groupements — MBT et d'atomes de zinc par gramme de mélange. Ces chiffres sont donnés sur la figure 1 (courbe 2 et 3 respectivement) en fonction de la durée de vulcanisation.

La différence à 325 mμ des densités optiques des extraits traités et non traités par l'acide acétique est fonction de la quantité de MBT combinée avec le zinc (voir partie expérimentale). On note (courbe 4) que cette combinaison se fait rapidement lors du chauffage jusqu'à atteindre un maximum extrêmement net situé à 2 mn. Jusqu'à ce moment, la totalité du MBT disponible est extraite (courbe 2) et sa réaction avec le zinc conduit à des composés solubles.

La courbe représentative de la quantité de zinc extrait (courbe 3) présente le même maximum : à 2 mn, on extrait environ $5,9 \cdot 10^{-5}$ atomes de zinc/gramme de mélange. On remarque en outre que le maximum d'absorption de l'extrait benzénique se déplace, pendant cette même durée de 2 mn, de 325 à 312 mμ, longueur d'onde caractéristique des composés MBT — Zn.

Tous ces phénomènes sont observés entre 0 et 2 mn alors que les ponts intermoléculaires ne sont pas encore formés (courbe 1). On peut donc considérer qu'à 2 mn, tout le MBT s'est transformé en MBT—Zn, ce qui vérifie les hypothèses avancées depuis de nombreuses années pour reconnaître que ces composés constituent le véritable « accélérateur » de la réaction, le début de la formation des ponts coïncidant avec le maximum de MBT — Zn présent.

Pour connaître la valeur du rapport MBT/Zn, il faut tenir compte de la quantité de zinc combiné à l'acide stéarique. Si l'on dose l'acide stéarique et le stéarate de zinc au moyen des spectres IR, on n'observe une bande caractéristique du groupement —COOH de l'acide (5,82 μ) que dans les mélanges non vulcanisés; son intensité est d'ailleurs faible. La bande à 6,52 μ, caractéristique de l'ion —COO⁻, est à ce moment extrêmement faible également, mais déjà présente (6). Dès les premières minutes de chauffage, son intensité augmente fortement et reste constante jusqu'à 20 mn et au delà. Dans l'hypothèse où à 2 mn, le MBT et l'acide stéarique sont combinés en totalité, la quantité totale de zinc mobilisé devrait atteindre $4,38 \cdot 10^{-5}$ at/g de mélange. Or, l'expérience nous donne $5,9 \cdot 10^{-5}$ atomes. Il faut donc admettre l'existence de formes très riches en zinc, en particulier de formes dans lesquelles le zinc est introduit à l'état d'oxyde; c'est bien une telle constitution que semble avoir trouvée CORAN dans son étude des complexes ternaires MBT — Zn⁺⁺ — St⁻ (3).

Après le maximum situé à 2 mn, on note sur la figure 1 une décroissance des diverses courbes, qui correspond à la destruction des complexes au fur et à mesure de la formation des ponts. En particulier, les quantités de MBT et de zinc trouvées dans l'extrait benzénique diminuent parallèlement et cela peut être attribué à la formation de MBT Zn 2

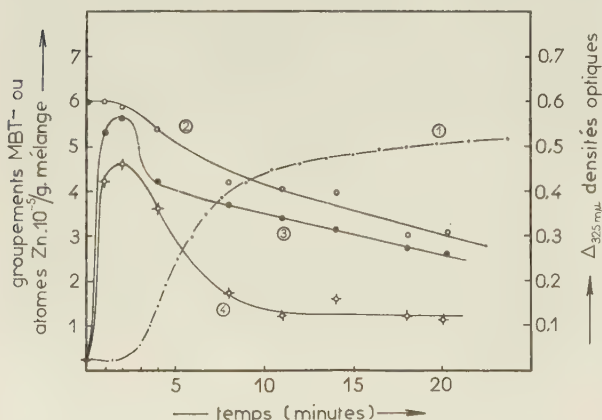
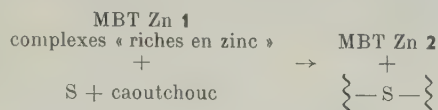


Fig. 1. — Étude des extraits des mélanges en cours de vulcanisation.

- (1) Courbe de l'Optimètre (unités arbitraires).
- (2) MBT (libre et combiné) dans l'extrait benzénique 1.
- (3) Zinc dans l'extrait benzénique 1.
- (4) Différence à 325 mμ des densités optiques de l'extrait benzénique traité et non traité par CH₃CO₂H.

(*) Cette partie de notre travail a été faite en collaboration avec M. B. GENIN.

insoluble. La comparaison de ces courbes avec celle de l'Optimètre (courbe 1) semble suggérer que tout se passe comme si le MBT Zn 2 était un « sous-produit » de la combinaison du soufre sur le caoutchouc suivant un schéma :



On note également que la différence des densités optiques des extraits (courbe 4), après une baisse brutale, ne décroît plus que très lentement à partir de 10 mn ce qui renforce l'interprétation d'une destruction des complexes riches en zinc : la constance des valeurs observées, la valeur même du rapport des densités optiques, égale au rapport des densités optiques des droites de Beer du MBT Zn 1, indiquent que ce dernier se retrouve alors seul dans l'extrait benzénique, comme nous allons le voir de manière plus détaillée.

2. — Bilan des composés de zinc présents dans le vulcanisat à l'optimum.

Les résultats concernant trois mélanges différents de formule identique ont été rassemblés dans le tableau II : les extractions et dosages ont été répétés à titre de contrôle.

Des dosages de zinc ont également été effectués sur des parties aliquotes des extraits pyridiniques. Cependant, les résultats n'ont pas de signification quantitative car on mesure des volumes de réactif inférieurs dans tous les cas à 0,1 ml, en faisant le dosage sur 25 ml d'extrait pyridinique.

On peut constater d'après les chiffres du tableau que l'imprécision des mesures est indépendante du mélange étudié : les erreurs se produisent au moment des dilutions et de l'enregistrement des spectres.

a) Étude de l'extrait benzénique.

Plusieurs considérations nous ont conduits à admettre qu'il n'y avait plus, dans le cas du système étudié, de MBT libre dans le vulcanisat à l'optimum :

— le maximum d'absorption dans le benzène est situé dans la majorité des cas à 312 mμ, longueur d'onde caractéristique du MBT — Zn et très affectée dans le sens bathochrome par de petites quantités de MBT.

— les quantités de MBT Zn 1, trouvées à partir de la valeur de la différence à 325 mμ des densités optiques de l'extrait traité et non traité, devraient entraîner des absorptions bien supérieures à celles que l'on observe expérimentalement, même en tenant compte des erreurs. Cela donne à penser qu'on n'a pas, dans notre cas, affaire à un mélange de MBT Zn 1 et de MBT.

TABLEAU II
Extraction des vulcanisats à l'optimum.

Numéro du mélange		1		2		3	
Poids d'échantillon (g)		0,99	1,00	1,00	0,98	0,98	0,99
Extraction 1 benzène	$d_{312 \text{ m}\mu}$ benzène	0,215	0,236	0,244	0,302	0,297	0,283
	$d_{325 \text{ m}\mu}$	0,222	0,232	0,245	0,280	0,278	0,272
	$d_{325 \text{ m}\mu}$ benzène + acide	0,359	0,372	0,487	0,489	0,488	0,470
	Différence des $d_{325 \text{ m}\mu}$	0,137	0,140	0,242	0,209	0,210	0,198
	ml EDTA/25 ml extrait benzénique 1	0,33	0,36	0,35	0,40	0,38	0,38
Extraction 3 pyridine		1,12 0,88	1,16 0,90	1,17 0,86	1,10 0,84	— —	— —

Les mesures de densité optique sont celles obtenues sur les extraits dilués convenablement; cf. partie expérimentale.

TABLEAU III
Bilan des composés du zinc dans les vulcanisats à l'optimum.

Numéro du mélange	1		2		3	
Nombre de groupements — MBT sous forme 1 $\times 10^{-5}$ /g mélange	3,01	3,16	4,22	4,17	4,17	3,97
Nombre de groupements — MBT sous forme 2 $\times 10^{-5}$ /g mélange	1,55	1,59	1,60	1,53	—	—
Nombre total groupements — MBT $\times 10^{-5}$ /g mélange	4,56	4,75	5,82	5,70	—	—
Nombre atomes de zinc $\times 10^{-5}$ /g mélange (extrait benzénique 1)	3,16	3,41	3,36	3,84	3,60	3,60

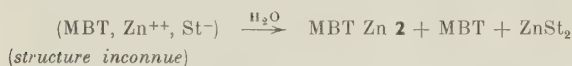
— bien au contraire, cette différence correspond à la variation de densité optique observée dans la transformation de MBT Zn 1 en MBT sous l'action de l'acide acétique et, à partir de 20 mn de chauffage, le rapport des densités optiques $d\ 325\ m\mu/d\ 312\ m\mu$ ou $d\ 325\ m\mu$ traité/ $d\ 325\ m\mu$ non traité correspond au rapport des droites de Beer pour le MBT Zn 1.

Ainsi, puisque le MBT est absent, la mesure de la densité optique à $312\ m\mu$ — ou à $325\ m\mu$ dans le solvant mixte où la précision est encore meilleure — nous donne directement la quantité de MBT Zn 1 présente dans l'extrait. Celle-ci, exprimée en nombre de groupements — MBT sous forme MBT Zn 1 figure dans la première ligne du tableau III.

Le dosage du zinc dans l'extrait benzénique nous donne la somme : zinc du MBT Zn 1 + zinc du stéarate; cela a été vérifié en prenant un chiffre moyen pour le MBT Zn 1, soit $3,77 \cdot 10^{-5}$ groupements — MBT sous forme 1; $3,77/2$ soit $1,88 \cdot 10^{-5}$ atomes de zinc sont ainsi mobilisés. De même, si tout l'acide stéarique est transformé en stéarate, celui-ci mobilise $1,63 \cdot 10^{-5}$ atomes de zinc. Le zinc total est donc $3,51$ atomes $Zn \cdot 10^{-5}/g$ mélange, valeur moyenne entre celles qui ont été trouvées aux dosages (dernière ligne du tableau III).

b) Étude de l'extrait pyridinique.

Les conditions dans lesquelles sont faites nos extractions rendent impossible l'hydrolyse du MBT Zn 1 au cours de l'extraction benzénique car la concentration des solutions est largement en dessous du seuil à partir duquel cette hydrolyse commence à se produire. C'est donc de réactions qui ont lieu au cours de la vulcanisation que provient le MBT Zn 2 : en particulier, il peut se former par l'action, sur les complexes ternaires, de l'eau libérée au cours des réactions entre les différents ingrédients, suivant :



comme cela été montré hors du caoutchouc (7), le MBT, en présence d'un excès de zinc, passant de nouveau sous forme combinée. Ces réactions ne sont pas négligeables si l'on considère les quantités de MBT Zn 2 trouvées lors de l'extraction pyridinique des vulcanisats à l'optimum (cf. tableau III).

Si l'on fait la somme des quantités de groupements — MBT trouvées lors des deux extractions, les chiffres obtenus (troisième ligne du tableau III) sont peu différents de la quantité théorique qui est de $5,53 \cdot 10^{-5}$ groupements — MBT/g de mélange. En faisant la moyenne de ces chiffres, on peut dire qu'on retrouve sous les formes 1 et 2 la totalité des groupements — MBT à raison de :

75 % sous la forme 1
25 % sous la forme 2

En réalité, une petite quantité de ces groupements (jusqu'à 3 % d'après CAMPBELL et WISE) est fixée aux fractions du polymère de faible poids moléculaire.

3. — Évolution des composés MBT Zn 1 et 2 au cours du vieillissement des vulcanisats.

Les vulcanisats ont été soumis au vieillissement accéléré à la chaleur, pendant des durées croissantes. En les analysant après ce vieillissement selon les mêmes méthodes que précédemment, nous avons suivi en fonction du temps l'évolution des quantités de MBT Zn 1 et 2. La figure 2 présente les courbes obtenues.

a) Étude de l'extrait benzénique.

On constate une diminution extrêmement nette du MBT Zn 1 : après 30 jours de vieillissement, il ne reste plus

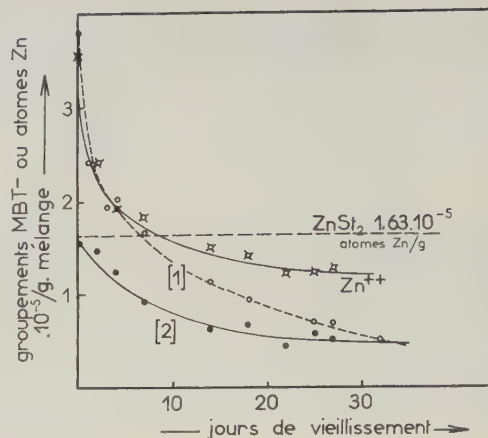


Fig. 2. — Étude des extraits des vulcanisats au cours du vieillissement.

(1) et (2) représentent respectivement les quantités de MBT Zn 1 et 2. Zn^{++} représente le zinc libre dans l'extrait benzénique 1.

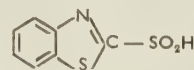
que 13 % du MBT Zn 1 initialement présent dans le vulcanisat.

Cette disparition peut également se mesurer par la diminution de la quantité de zinc présent dans l'extrait benzénique. On sait que le zinc correspond à la somme des contributions du MBT Zn 1 et du $Zn\ St_2$. Or, les spectres infrarouge n'indiquent aucune disparition de stéarate de zinc au cours du temps : les pics à $6,52\ \mu$ (COO^-) conservent une intensité relative constante. Cela explique la forme de la courbe correspondant au zinc (fig. 2) : après une chute brutale pendant les 4 ou 5 premiers jours, identique à celle que l'on observe pour le MBT Zn 1, la courbe tend vers une droite parallèle à l'axe des abscisses. Il faut remarquer, cependant, que les quantités de zinc calculées alors sont légèrement inférieures à celles que l'on peut calculer en supposant que tout le stéarate de zinc est formé et subsiste au cours du vieillissement. Cette différence peut être imputée à une insuffisance de précision de la méthode de dosage dans des solutions où la concentration en zinc est faible.

b) Étude de l'extrait pyridinique.

Les quantités de MBT Zn 2 diminuent également au cours du temps comme on le voit sur la figure 2. Cependant, le phénomène est beaucoup moins marqué que pour le MBT Zn 1 et la pente de la droite tend à s'annuler. Ainsi, après 30 jours de vieillissement, 32 % de MBT Zn 2 subsistent encore dans le vulcanisat.

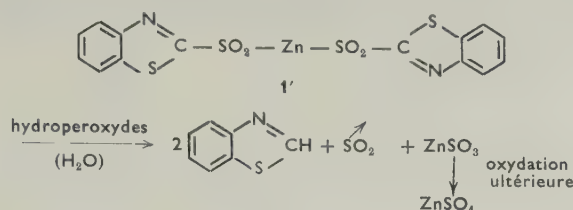
L'interprétation de ces phénomènes fait appel à une hypothèse à laquelle Brooks (4) a commencé à apporter des éléments de vérification. En effet, comme il a été dit dans l'introduction, Brooks a montré que les hydroperoxydes, tels l'hydroperoxyde de *t*-butyle ou de cumyle, oxydent en solution, les composés MBT-Zn en sulfonates. L'existence de l'acide benzothiazolyl-2-sulfonique



et de ses sels est d'ailleurs connue depuis longtemps et sa décomposition en milieu acide constitue une méthode de préparation très simple des benzothiazoles (8), (9), (10).

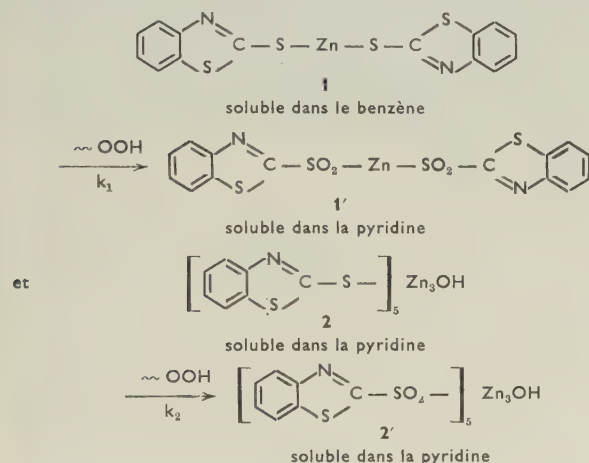
La préparation et l'étude de ces sulfonates ont été entreprises et on a préparé en particulier le composé zinc-(bis-benzothiazolyl-2,2'-sulfinate) 1' par action des hydroperoxydes sur du zinc-2,2'-dithiobisbenzothiazole (MBT Zn 1) très pur en solution benzénique. Conformément à ce qui a été trouvé par Brooks, ce corps se décompose très

vite sous l'influence d'une oxydation plus poussée ou sous l'effet de l'hydrolyse suivant la réaction :



Ces trois produits de décomposition ont tous été mis en évidence, le benzothiazole par chromatographie en phase gazeuse et les deux autres par des tests simples d'analyse minérale.

Par ailleurs, ces sulfinates de zinc sont insolubles dans le benzène mais solubles dans la pyridine, dans laquelle ils présentent un coefficient d'absorption faible. On peut donc penser que, extraits par la pyridine des vulcanisats en cours de vieillissement, les sulfinates, provenant de l'oxydation des composés MBT-Zn sous l'action des hydroperoxydes primaires formés sur les chaînes de caoutchouc ($\sim\text{OOH}$), viennent renforcer les absorptions UV dues à l'origine au MBT Zn **2** seul. On aurait en même temps les réactions suivantes :



Il est cependant peu probable que la seconde réaction ait lieu de cette manière, car la structure du MBT Zn **2** ne permet pas au soufre extracyclique de former des liaisons avec 2 atomes d'oxygène (volumineux au surplus) sans briser la structure du composé lui-même et l'oxydation de **2** par les groupements hydroperoxyde du caoutchouc doit également aboutir à la formation de **1'**.

Ces sulfinates se décomposeraient alors en donnant du benzothiazole, de l'anhydride sulfureux et du sulfate de zinc, tous produits n'absorbant pas en UV, avec une vitesse définie par la constante k_3 .

Dans ces conditions, la forme de la courbe relative à la diminution du MBT Zn **2** dans le vulcanisat (fig. 2) serait déterminée par k_1 , k_2 et k_3 avec $k_3 > k_1 + k_2$, les produits absorbant dans la pyridine disparaissant peu à peu et la courbe, résultant de cette superposition de plusieurs phénomènes, tendant à s'abaisser.

Cette hypothèse, actuellement en cours de vérification, permettrait d'expliquer le mécanisme de l'action inhibitrice des composés MBT-Zn.

Conclusion.

Comme cela a déjà été démontré pour des proportions différentes des mêmes constituants, la formation de

complexes binaires ou ternaires sur la base d'un squelette MBT-Zn, précède, dans le cas d'un excès d'oxyde de zinc, la fixation du soufre sur les macromolécules. Une réorganisation de ces complexes en composés de structure plus simple accompagne cette réaction; à l'optimum, le MBT combiné au zinc est partagé entre 1/4 de MBT Zn **2** de structure polynucléaire et 3/4 de MBT Zn **1** mononucléaire.

En suivant, au cours du vieillissement des vulcanisats, l'évolution des quantités de ces deux composés, on a pu noter une disparition rapide du MBT Zn **1** alors que celle du MBT Zn **2** semble plus lente. L'hypothèse de la formation de sulfinates de 2,2'-dithiobisbenzothiazole-zinc à partir des deux MBT-Zn et des hydroperoxydes formés initialement lors de l'oxydation du polymère, permet d'expliquer la forme de ces courbes. Il reste à montrer que ces sulfinates, connus hors du caoutchouc, existent bien dans les vulcanisats, et c'est là le but des expériences poursuivies actuellement.

La méthode de travail que nous avons suivie pourrait sans doute être appliquée avec profit à l'étude des composés proches du MBT, que sont le 2-mercaptobenzimidazole (MBI) et le 2-mercaptobenzoxazole (MBO) : ces composés, s'ils sont des accélérateurs médiocres, possèdent vis-à-vis des vulcanisats un pouvoir protecteur bien supérieur à celui que peuvent manifester les composés MBT-Zn. Or, il est sans aucun doute que le MBI et le MBO sont dans les mélanges, dont la formulation est voisine de celle étudiée ici, sous forme combinée avec le zinc. Ce sont même ces sels de zinc qui agissent comme inhibiteurs, et non pas le composé simple, lequel, comme cela a été démontré par exemple par KENDALL (11) faciliterait plutôt la destruction du réseau.

Il serait donc intéressant d'étudier l'aptitude du MBI-Zn et de MBO-Zn à former des sulfinates à la manière des MBT-Zn. Les premières expériences (7) se sont révélées positives. L'existence de ces sulfinates et leur décomposition sous l'action des hydroperoxydes, préférentiellement aux chaînes macromoléculaires, permettrait peut-être d'expliquer en partie, le bon vieillissement, remarqué depuis longtemps, des vulcanisats contenant du MBI (12).

Par ailleurs, l'étude de systèmes contenant MBI-Zn ou MBO-Zn en remplacement de MBT-Zn, dans des conditions de vulcanisation normales permettrait peut-être de mettre en évidence l'impossibilité, pour les deux premiers, de former avec l'acide stéarique et le soufre des composés semblables à ceux que l'on a isolés dans le cas du MBT (complexes ternaires de CAMPBELL et WISE). Cette impossibilité, qui pourrait tenir aux énergies mêmes des liaisons impliquées, serait une explication suffisante du faible pouvoir accélérateur de ces deux composés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Préparation des mélanges-Vulcanisation-Vieillissement des échantillons.

1° Préparation des mélanges.

Le caoutchouc utilisé est un polyisoprène-*cis*-1,4 naturel « crêpe pâle » purifié par extraction prolongée à l'acétone, conservé au froid et à l'obscurité.

Les mélanges sont préparés sur un petit malaxeur de laboratoire permettant de traiter 20 à 100 g de caoutchouc et les ingrédients sont ajoutés vers 60 °C suivant l'ordre : acide stéarique, oxyde de zinc, soufre, MBT.

Le système étudié à la composition donnée dans le tableau IV.

Ces proportions sont celles que l'on utilise couramment pour des mélanges sans charges renforçantes.

2° Vulcanisation.

Elle est réalisée dans une presse à 143 °C pendant 20 mn. A la sortie de la presse, les vulcanisats sont refroidis par de la glace, séchés puis conservés à l'obscurité vers 3-4 °C.

TABLEAU IV

Composition du mélange étudié.

	Poids (grammes)	Quantité par gramme de mélange
Caoutchouc	100	
Acide stéarique	1	$3,26 \cdot 10^{-5}$ moles
Oxyde de zinc	3	$34,13 \cdot 10^{-5}$ atomes-gramme de zinc
Soufre	3	$84 \cdot 10^{-5}$ atomes-grammes
2-mercaptobenzo- thiazole	1	$5,53 \cdot 10^{-5}$ moles

Pour l'étude de la vulcanisation elle-même, on a utilisé l'Optimètre IFC. Les échantillons, prélevés après des temps de chauffages déterminés, sont traités comme ci-dessus. On a vérifié que, pendant le temps de stockage, aucune évolution des échantillons ne se produit.

3° Vieillessement.

Les plaques minces de vulcanisat (2 mm) sont placées dans une étuve multicellulaire ventilée, à 80 °C, pendant des durées croissantes. Après séjour dans l'étuve, les vulcanisats sont stockés au froid puis soumis ensemble à l'extraction.

II. — Extraction.

Nous avons montré dans la première partie de notre travail (1) que MBT Zn 1 est soluble dans le benzène alors que MBT Zn 2 ne se dissout que dans la pyridine. C'est sur cette différence qu'est basée notre méthode de séparation de ces deux produits : on opère d'abord une extraction du vulcanisat par le benzène (extraction 1) dans des conditions telles que la dissolution de MBT Zn 1 soit totale (volume de solvant et temps d'extraction).

Il faut remarquer que, après extraction, une certaine proportion des 100 ml de solvant initial subsiste dans le caoutchouc. Cette proportion, déterminée par gonflement et pesée, est de 6 % dans le cas du benzène (G % = 558) et de 2,8 (G % = 258) pour la pyridine. Cependant, les produits extraits se répartissent proportionnellement entre phase liquide et phase caoutchouc gonflé : lors d'une seconde extraction dans les mêmes conditions, on retrouve en effet environ 8 % de composé dans le cas du benzène, ce qui est d'une bonne approximation. Ce fait nous a conduits à effectuer une nouvelle extraction des vulcanisats (extraction 2) afin de les débarrasser totalement des produits solubles dans le benzène. Cette extraction est faite en Soxhlet pendant 24 h au moins.

À côté du MBT Zn 1, on trouve dans les extraits benzéniques l'acide stéarique, le stéarate de zinc et éventuellement le MBT libre.

On extrait enfin le vulcanisat par la pyridine (extraction 3) ce qui permet d'obtenir le MBT Zn 2 sous forme de dérivé pyridiné.

Les extractions 1 et 3, respectivement par le benzène et la pyridine, sont faites à froid, afin de ne pas trop détériorer le vulcanisat et les produits qu'il contient. La méthode utilisée est la suivante : 1 g environ de vulcanisat découpé en petits morceaux est placé dans un erlenmeyer avec 100 ml de solvant distillé. On laisse à l'obscurité pendant 24 h.

On a vérifié que le poids de mélange extrait était sans influence sur le rendement de l'extraction ; cependant, les conditions 1 g 100 ml ont été choisies en fonction de la solubilité et de la stabilité des composés étudiés afin de conserver une grande marge de sécurité (moins de 4 g/litre de MBT Zn 1). Le temps d'extraction optimal est de 24 h ; au delà, des transformations risquent de se produire lentement (oxydation en disulfure).

Extrait benzénique :

On prélève :

— 5 ml que l'on dilue 20 fois avec du benzène pur pour le dosage UV à 312 et 325 m μ .

— 5 ml auxquels on ajoute 5 ml d'acide acétique glacial. L'ensemble est dilué 10 fois avec un mélange de benzène et d'acide acétique (50 : 50) pour le dosage UV à 325 m μ .

— 25 ml pour le dosage de zinc en milieu acide par EDTA.

Extrait pyridinique :

On prélève 5 ml que l'on dilue 2 fois avec de la pyridine pure pour le dosage UV à 310 m μ . Le reste est utilisé pour le dosage du zinc en milieu alcalin par EDTA.

Vérification des extractions.

Afin d'être sûrs que les produits contenus dans le réseau des vulcanisats sont effectivement extraits à froid par le benzène, nous avons introduit par diffusion des quantités connues de ces composés : on place un échantillon de caoutchouc, totalement extrait en Soxhlet, en présence d'une solution de concentration connue du composé choisi. Cette concentration doit être telle que, compte tenu de la valeur du gonflement dans le solvant, la quantité finalement introduite dans le réseau soit de l'ordre de celle que l'on trouve dans un vulcanisat non extrait : ainsi, pour introduire 10,6 mg de MBT Zn 1 dans 1 g de caoutchouc, il faut faire diffuser dans celui-ci une solution chloroformique à 1,3 g/l.

Pour le stéarate de zinc, il faut partir d'une solution pyridinique : pour une concentration initiale de 3,66 g/litre, on fait diffuser dans 1 g de caoutchouc 10,3 mg de ZnSt₂, c'est-à-dire la quantité obtenue quand tout l'acide stéarique est combiné, dans le cas du système étudié. Après diffusion (24 h), le caoutchouc est lavé rapidement puis mis à sécher en étuve sous vide à 40 °C jusqu'à poids constant. On réextrait alors l'échantillon avec le même solvant ou un solvant différent.

On a pu ainsi confirmer que le stéarate de zinc était bien extrait quantitativement par le benzène et que la densité optique de l'extrait benzénique vers 320 m μ est négligeable. On a également vérifié que le MBT Zn 1 était stable et complètement soluble dans les conditions opératoires choisies.

III. — Méthodes de dosage.

Le dosage du zinc se fait suivant la méthode décrite dans notre précédente communication (1).

a) Dosage de l'acide stéarique et du stéarate de zinc.

Il se fait directement sur les vulcanisats non extraits par comparaison de leurs bandes caractéristiques en IR, en utilisant la technique de réflexion totale atténuée (ATR).

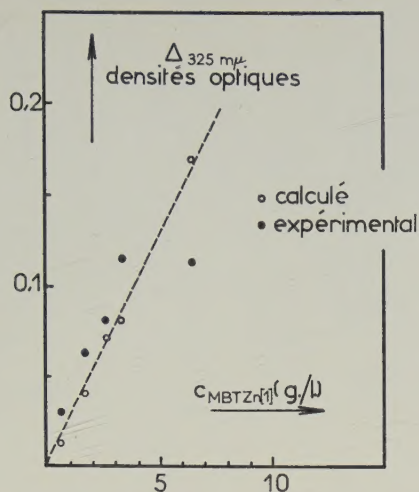
b) Dosage du MBT Zn 1 seul ou en présence de MBT dans l'extrait benzénique 1.

Le MBT Zn 1 et le MBT libre se trouvent ensemble dans l'extrait benzénique et on peut utiliser pour leur détermination une méthode de spectrophotométrie en ultraviolet mise au point par CAMPBELL et WISE (2).

Cette méthode repose sur le déplacement du maximum d'absorption entre le MBT ($\lambda_m = 329$ m μ) et le MBT Zn 1 ($\lambda_m = 312$ m μ) dans le benzène. Si l'on traite le mélange de ces deux composés par l'acide acétique, tout le MBT Zn 1 est transformé en MBT d'où une augmentation importante de l'absorption à 329 m μ . Ainsi, si l'on mesure successivement à cette longueur d'onde la densité optique de l'extrait benzénique seul, puis celle de l'extrait benzénique traité, la différence est proportionnelle à la quantité de MBT Zn 1. On calcule ensuite la concentration du MBT en s'aidant des valeurs expérimentales et des droites d'étalonnage. Étant donnée la légère variation du coefficient d'absorption du MBT quand on passe du benzène au mélange benzène-acide acétique, les mesures sont faites à 325 m μ .

Dans le cas où des composés complexes semblent se manifester — ce qui se produit, par exemple, au cours de la vulcanisation — cette différence ne donne plus qu'une valeur approximative de la quantité de composé présent.

Pratiquement, cette méthode donne de mauvais résultats car le coefficient du MBT varie lorsqu'on passe du benzène au solvant acide : cela est dû à l'existence de deux formes tautomères dont l'une ou l'autre prédomine suivant les conditions. De plus, pour une large variation de la concentration de MBT Zn 1 dans un mélange avec MBT, on n'a qu'une variation relativement faible de la différence de densités optiques. C'est ce que montrent les mesures réalisées sur des solutions témoins de concentrations connues en MBT Zn 1 et MBT : nous avons calculé, d'après les droites de Beer, les valeurs théoriques de la différence d'absorption ; les points représentant ces chiffres sont reportés en même temps que les points expérimentaux sur la figure 3, et on constate que les valeurs obtenues dépendent de la quantité de MBT présente. Cette dépendance est en réalité limitée par la quantité totale de MBT disponible, qui est constante lorsqu'on étudie les vulcanisats.



Fif. 3. — Dosage de MBTZn 1 en présence de MBT.

En fait, nous avons vu qu'à partir du moment où l'optimum est atteint il n'y a plus de MBT libre dans le système. Il suffit alors de mesurer la densité optique à une longueur d'onde et de se reporter à la droite d'étalonnage du MBT Zn 1 pur.

Le stéarate de zinc et l'acide stéarique, qui absorbent en UV dans la même région que MBT et MBT Zn 1 ont, cependant, un coefficient d'absorption très faible et l'erreur introduite est négligeable. Par contre, le zinc, que l'on dose sur une partie aliquote de l'extrait benzénique initial par complexométrie avec EDTA,

correspond au zinc du MBT Zn 1 augmenté du zinc du stéarate : les valeurs ainsi obtenues fournissent une confirmation du dosage de ces deux produits respectivement par UV et par IR.

c) Dosage de MBT Zn 2 dans l'extrait pyridinique 3.

Comme ci-dessus, le MBT Zn 2 est dosé par l'intensité de son maximum en UV ($\lambda_m = 310 \text{ m}\mu$ dans la pyridine) et par la quantité de zinc trouvée par complexométrie. L'étalonnage a été réalisé à partir d'un MBT Zn 2 contenant 10 % de benzène en poids : la droite de Beer a donc été tracée en fonction de la teneur du composé en groupements — MBT. La possibilité de l'existence de sulfinates, extractibles par la pyridine est discutée plus haut : leur présence perturberait la détermination de MBT Zn 2.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. P. FAVRE, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1572.
- (2) R. H. CAMPBELL et R. W. WISE, *Rub. Chem. Techn.*, 1964, **37**, 635.
- (3) A. Y. CORAN, *Rub. Chem. Techn.*, 1964, **37**, 679.
- (4) L. BROOKS, *Rub. Chem. Techn.*, 1963, **36**, 887.
- (5) Institut Français du Caoutchouc, Rapport Annuel, 1961, p. 37.
- (6) N. SHEPPARD et G. SUTHERLAND, *Rub. Chem. Techn.*, 1946, **19**, 66.
- (7) Travaux non publiés.
- (8) KIJIMA et MIYAMA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1943, **46**, 264.
- (9) W. RUSSEL, U.S. Patent 2509453, 1950.
- (10) J. METZGER et H. PLANCK, *Bull. Soc. chim.*, 1956, p. 1701.
- (11) C. E. KENDALL, *Rub. Chem. Techn.*, 1951, **24**, 857.
- (12) J. Le BRAS, *C. R. Acad. Sci*, 1963, **217**, 297.



Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal: N° 3917, 1^{er} trimestre 1968.
MASSON et C^{ie} éditeurs, Paris.
